目　錄

第七編 特別化學史

化學史通考

引　　言

人人都知道化學是近世科學之一,同時也都承認牠不是憑空的偶然產生的.但是若問某某世紀前後化學之狀況如何;當時有那些化學家;他們有什麼永可紀念的貢獻;其貢獻又是怎樣得來;可就很難答復.譬如氫(輕氣),氧(養氣),氮(淡氣),和氯(綠氣)各是誰發現的;其發現之年代如何;方法如何;諸如此類,都是很有價值的問題.然非習過化學史者,誰也無從明瞭.他如凱文第旭 (Cavendish) 如何從空中發現硝酸;多頓(Dalton)如何測定原子量;構造的程式如何起點;平衡的學說如何發達;除非化學史,沒有別的書籍可以概括的有統系的告訴我們了.

且說化學這個名詞,英文是 Chemistry, 法文是 Chimie, 德文是 Chemie. 牠們都是從一個古字來的:

(a) 拉丁字 Chemia;

(b) 希臘字 $X\eta\mu\alpha$ (chamia);

(c) 希伯來字 Chaman or haman;

(d) 阿拉伯字 Chema or kema;

(e) 埃及字 Chêmi.

要講究竟那個古字是牠們的來源,卻是不易.有的說牠們是從拉丁字來的,有的說從希臘字來的,有的又說從希伯來字(Hebrew)或阿拉伯字來的,有的更說是從埃及字來的.議論紛紛,莫衷一是.縱然我們"好讀書不求甚解",但也要知道有這些可能的來源,方覺"差強人意".誠然,根據種種化學上的事實,——不必文字發達的先後——卽假定埃及古字是化學一名詞的最早來源,似乎也很正當.然則這個名詞,雖說照實在佐證所及,係第四世紀時始見於紀載的,恐怕其出世的年代還早得多呢.

這個名詞的意義,甚多而又甚晦;就中重要者,約可分爲以下六種:(1)埃及;(2)埃及的藝術;(3)宗教的迷惑;(4)隱藏或祕密;(5)黑暗;和(6)眼之黑處.

至於爲什麼有這些意義,還須加以說明.大概因爲埃及是有紀載的化學誕生的地方,是上古化學極其發達的地方,所以有(1)和(2)的意義.因上古的人視化學爲神奇和祕密事業,并帶有宗教色彩,故有(3)和(4)的意義.所最奇怪的,要算(5)和(6)的意義.然有三個說法:(i)因爲埃及之土黑色,埃及古名Black Land;(ii)因爲化學內容看起來是黑暗不易明白的樣子;或(iii)因爲上古化學上曾製造過一種黑色,甚寶貴有用.

我們習過多年化學的人,對於西文"化學"這個字的來源和意義,往往完全不知道,實在可笑!不過那些來源和意義,既如上文所說的那麼複雜,若不研究化學史,恐怕無從索解.

因爲要做一部化學史,在未動筆之前,我就想到化學史上有幾個必要條件.這些條件,也是讀化學史者應該首先注意的;故將牠們論列如下.

(1)化學史非一部分的化學　尋常化學作品,無論有機化學,無機化學,物理化學,應用化學,理論化學,實驗化學,只各算是一部分的東西;彼此之間,每有鴻溝爲界鑿枘不入之概.惟化學史能將牠們的界限打破,使讀者可以觀其大略,見其全豹而後已.大凡治學之道,先須由合而分,終須由分而合.惟其能合,一旦豁然貫通,然後覺着頭頭是道,左右逢源,此時方能受用不盡.化學史乃使化學各部由分而合之工具.

(2)化學史不以時代爲限　學術是永遠進化的——至少也必說是永遠變化的.尋常所謂化學,只是現在一個時代的化學.惟化學史不但包括上古,中古,和近世的化學,連將來未來的化學,儘有指點我們,讓我們可以預測的地方.牠并引導我們上條大路,教我們逕起直追,努力向前,不要後於時代.語云,"好自爲之,勿令古人笑我拙也!"又云,"後之視今,亦猶今之視昔!"這都不啻爲化學史說法,讀者當引以爲鏡.然則化學史豈有時間上的界限!

(3)化學史不是單講結果的　所有化學教科書,因爲只

照顧結果,故無論理論上或試驗上,凡無結果,結果不良,以及結果與常則相反者,往往棄而不講.在化學史中,則造因與結果並重.所以不以成敗論人;所以能使學者看出化學思想和觀察之變遷的線索.況在科學上,惟眞實乃有最後結果.阿佛蓋路(Avogadro)定律之見棄,紀不思(Gibbs)位相規則之淚沒,不過一時之不幸.化學史家只求眞實之所在,不管一時之結果.

(4)化學史講自然的發達 普通教化學和讀化學的法子,無非拿數百年來乃至數千年來人家繼續研究的事實,囫圇吞棗的裝到腦袋裏,不管牠可否消化,弄得一個自然科學反變成一個很不自然的機械.化學史的教法和讀法,須合乎一個原則,就是要我們自己去研究那化學一步一步的自然發達,不要勉強硬記那些印板式的事實.

(5)化學史給我們根本上的知識 凡是一種學問,不從根本上做起,不能透徹.譬如有人向來只見過牆壁上自來水管和煤氣管一開,便有自來水或自來火;他可以當說鉛管或牆壁是水火的來源.照尋常化學的教法和讀法,我敢說一般學者的化學知識,與從那"自來水管和煤氣管"得來者無異!化學史能從根本上給我們一種訓練,爲我們打個化學知識的穩當基礎.

(6)化學史注重實在的——簡單的或笨重的——觀念或手續 拿前人研究的觀念和手續,與現在我們的比較,自然他們的粗疏,我們的細密;他們的笨重,我們的靈巧.然而沒

有昔日的粗疏和笨重,那有今日的細密和靈巧!況惟其粗疏笨重,居然能有許多成功,能有許多發現或發明,方覺更屬難得,更要知道化學史是告訴我們這些實在事情的.

(7) **化學史注重研究的精神**　這是各條件中最重要的.前人研究的學理或事物,固然與現在的不同;他們研究所用的手續或器具,也許與現在的迴異.但是前人研究的精神,與現在或將來任何研究家所有的精神,總是一樣.那麼讀化學史者,應當於學理事物手續器具之外,學學前人——連我們同時人在內——的精神,好知道我們究竟怎樣方可算作研究.況且科學上研究的方法,或說研究的科學方法,從廣義上看來,也是古今大同小異麼?

統觀以上條件,可見化學史的範圍,性質,和目的,是將全部化學合攏起來,算一個通盤籌算的帳目;也是將上下五千年,縱橫九萬里的化學思想和觀察的成功和失敗,影響和趨勢,尋出一種條理,訂出一種沿革,證出一種因果,使大家可以比較,可以批評,可以推測,可以激發而興起.觀往知來,志在千秋,正是一般史書詔我之事;難道化學史獨居例外!所以化學史者,是極活動的,極有興趣的,而且極有重要關係的.若當牠只敍述古人的陳迹,像個死學問或乾枯無味的東西,或說像個莫須有的斷爛朝報,那就是不善讀者食古不化之過,怪不着化學史本身了!

雖然,欲研究化學史,常有兩層困難.第一,關於上古和中

古的;莫說參考資料,不易搜羅;卽使得之,古時的學說和實驗莫說與現在的不同,卽在當時二者亦多不相符;理解上旣無正當統系,名詞上又多互相出入;考訂工夫,談何容易.况化學的誕生和其幼穉的發育,每與方士和迷信之徒爲緣;他們本故意的使人不可究詰嗎?第二,關於近世的化學門類和子目,旣可分爲十數或數十,每門每目又各有汗牛充棟的作品.所以近世化學史的參考資料,不患其少,反患其多!况且最近研究,日新月異,莫知其所底止.有今日一學說出現,明日另有一學說駁之者;有同是一種試驗,同時多人去做,其結果可以互相差異者.彼亦一是非,此亦一是非,非過了若干時間以後,恐無正確之去從.欲一旦兼收而並列之,博通而論定之,一則是不可能的,二則也沒有必要.

因有以上種種關係,所以一般化學史的內容和體裁,頗不一致.有重在編年者;有重在分類者;有詳於上古和中古者;有詳於近世者;有專論一小小題目者;有專載少數化學家之傳記者;還有偏於概論和批評者;有偏於引述原文,列舉表册和紿料者.要知這些辦法,各有各的長處,亦各有各的短處.爲對於一般學者說法和敍述上之便利起見,本書兼採以下三點:

(I) 年代和門類互爲綱目;

(II) 插入名人傳記於有特別關係之處;

(III) 以概論和批評助學者的思想和記憶,而以原文,表

册,和給料爲根據或參考.

現在且就本書之**編年和分類大綱**加以介紹.化學猶之乎文學,哲學,或其他科學,其發達的時期是由漸而入的,這個時期,與那個時期,往往無一定的劃分界線.不過下列的幾個年代和類別,也是一種很合理的和很方便的分法.

I. 上古時代❶

(1)實用(Practical)時期——包前史時代至公曆紀元後300年

(2)理論(Theoretical)時期——紀元前500至紀元後200或300年

II. 中古時代

(1)點金(Alchemical)時期——紀元後300至1500年

(2)製藥(Iatro-chemical)時期——1500至1700年

(3)燃素(Phlogistic)時期——1700至1770年

III. 近世時代

(1)第一期水槽(Pneumatic)時期——1770至1800年

(2)第二期原子(Atomic)時期——1800至1860年

(3)第三期系統(Systematic)時期——1860至1900年

❶ 中國朝代與西曆年分之簡單對照表如下:

黃帝朝代—紀元前2697—2598
唐虞朝—紀元前2357—2205
夏—紀元前2205—1766
商—紀元前1766—1122
周—紀元前1122—255
西漢—紀元前206—紀元後25
東漢—紀元後25—紀元後220
唐—紀元後617—906
宋—959—1275
元—1275—1368
明—1368—1643
清—1643—1911

IV. 最近時代——1900至現在

在上古時代,埃及,巴比倫(Babylonia),中國,印度,腓尼亞(Phœnicia)等民族,開化甚早;因日用生活之需要,他們實際上的化學練習亦甚久.但當時只求實用,不求原理,故多習焉不察,知其然而不知其所以然.希臘學者富於思想力,並稍稍觀察天然現象,於是始有哲論或理論的化學.但自紀元前200年至紀元後300年的中間,希臘衰微,羅馬代興,化學,尤其是理論的,頗有中落之感;等到後來阿拉伯人的時候,纔又稍有起色.

公曆紀元以後,歐洲各國,上自帝王,下至平民中無賴之徒,往往迷信點金術;以為化學作用,能使銅鉛變為金銀.及其覺悟,一般富貴之夢,已經做了一千多年了!十六和十七世紀之間,人類之心理一變,那時歐洲的,猶之乎中國漢晉時的,方士和醫生,欲利用種種的化學藥品,作卻病延年之計.是為製藥化學時代.自此以後,化學纔漸漸脫離迷信而獨立.不幸又有燃素學說者,以為凡可燃物質,都含有一種原素,名叫燃素(phlogiston),為解釋燃燒,呼吸,和其他現象時必不可少的東西.此說一倡百和,雖當代化學大家,不能將其似是而非之點道破;必至十八世紀下半,養氣(氧)發現之後,化學乃入於近世化學時代.然在燃素時期中,元素,混合物,和化合物已有了分別;化學已漸進為科學的;由定性的漸成為定量的.

近世時代,又可分為三期.自有養氣之發現至有多爾頓的

原子學理爲第一期;自有原子學理,至阿佛蓋路的臆說復活爲第二期;自此臆說復活,至十九世紀之末鐳之發現爲第三期.二十世紀以後則爲最近時代.在第一期中各種氣體相繼發現,牠們的品性,以及空氣之成分,研究得非常詳細,故又稱爲水槽化學 (pneumatic chemistry) 時期.到了十九世紀,則有許多化學定律,如定比例之定律和蓋路賽 (Gay-Lussac) 的容量定律等等,先後成立;則有當量,原子量,和分子量之種種測定;而科學式的有機化學,亦應運而生;是爲近世時代之第二期. 1858—98 或說十九世紀後半四十年間,化學向各方面的發展,都有長足的進步.譬如無機中週期律,希罕土質,希罕氣體,和原素鐳之發現,有機中立體化學(stereochemistry)之發達,應用化學中人造染料之成功,皆其彰明較著者;而又以物理化學之獨樹一幟,自成一門,爲此時期——近世第三期——之特色.譬如游子學理,理化平衡之研究,皆是.最近則放射性和其相關問題,就中有電子論,原子數,等等,無論已解決或未解決,現在研究的結果,已足爲化學,甚至爲全部物質科學,立一新紀元.不但如此,我們可以穩穩當當的逆料化學上將於很短年限中還有驚天動地的大發現;那時所謂"最近"的某某時期告終,而未來的某某時期開始了.

第一編　上古時代

第一章　埃及,希臘,和羅馬的化學

1. 總論——上古化學可分爲實用的 (practical) 和哲論的 (philosophical) 兩部分.所謂實用化學者,與近世實驗的 (experimental) 或製造的 (manufacturing)化學不同,不過切於實際日用上之化學現象,以順應環境之所需要而已.所謂哲論化學者,與近世的理論 (theoretical or physical)化學不同,不過是哲學式的化學空論或化學式的哲學而已.姑且不論埃及是否化學誕生之地,可是在實用化學一方面,上古之人的,尤其是埃及人的,知識很富,技術很精,則可斷言.希臘雖不長於實用化學,然而他們的哲論化學,不但在上古化學史中獨放異彩,其精闢處——雖然也只是一種空論——直能洞見物質最後之隱微,解釋宇宙生成之奧妙,彷彿其說在今日尚有存在之餘地.以下分別敍述(甲)上古的實用化學;(乙)上古的哲論化學.前者大部分可說是埃及人的化學;後者簡直可叫作希臘人的化學.至於羅馬人本只在實用化學一方面有多少的貢獻,但羅馬時期爲上古和中古化學的過渡時期,故本章於(甲)上古的實用化學和(乙)上古的哲論化學外,附帶的兼論(丙)羅馬時期的化學.

(甲)上古的實用化學

2. 實用化學的起源——科學上的化學自然是近來一百多年纔成立的,但是實用上的化學上古早已有了,甚至那時已經發達到很可想像或很可驚訝的程度.大概人們所用的飲食,如油鹽醬醋之類,所用的器物,如金銀銅鐵之類,樣樣都含有化學作用在內.何況水,火,土,木,空氣等人類所不可一日無者,更是化學上的絕好材料呢!雖然進化有遲速,發現有先後,可是實用化學的歷史,差不多與人類的歷史同自一天起的;而且凡是開化民族,無不深有賴於實用化學;我們必須承認:因爲文明往往受物質的支配.

講到上古化學的起源,我們可以連想到一個神話式的迷信.據許多化學史家所述,公曆紀元前數百年間,腓尼亞(Phœnicia),希臘,猶太,波斯等國對於實用化學之起源,每有一種大同小異的說法流傳下來.其說略謂化學乃天上祕術;有天使們因爲要取悅於人間之美女子,乃以此等祕術相授;如金銀之如何製造,各種寶石之如何可作裝飾,衣服之如何染成各色,和許多其他化學上的事情.這種說法自然荒誕極了,不過無意中卻含有兩個眞實:第一,化學的作用很大;第二,化學的發達很早.然則古人那種信仰化學崇拜化學的態度,正叫作"其愚不可及也!"

3. 化學史上最古的國家——前史時代,旣無紀載之可言;有史以後,古人仍是習焉不察,所以上古的化學見諸紀載

者本來有限.即使有之,或事涉離奇,或語無倫次,不消說了,其展轉散佚之後,所餘的殘編斷簡,足供我們參考者,一則更少,二則有些不是眞的.幸而我們參考的資料,本不全靠寫出來的紀載.從地面遺留的古蹟,從地下掘發的古物,從金石上的鐫刻或其他器物上的各種藝術,甚至從器物本身和從製造此等器物的材料,往往得着很有價值的考證.

關於上古化學的紀載或遺迹,巴比倫,克爾締(Chaldea),中國,波斯,印度,腓尼亞等那一國都有.要知除中國上古的化學,在世界化學史中佔一卓越地位,當有專書分別考訂外,各國中有最早和最可考的化學史者莫如埃及.譬如玻璃,不知其歷史者以為這是近世的化學工業,但埃及十一朝代時已有一種雕刻表示一些工人正在製造玻璃,可見至少紀元前2500年前埃及已知玻璃之製法.

譬如化學上的防腐劑,尋常以為是近世的發明,而研究歷史者,不得不承認公曆紀元前一二千年時埃及已甚精於此術.不然,何以埃及的千百乾屍(mummies),例如 Rameser 王的屍(紀元前1300年)居然可以保存得如此完備,雖然到了近世,尚能用照像法將他的容貌照出,其清楚與數日前纔死者無異!況且乾屍上的錦繡衣服和其他附屬品,都可供給我們以化學上的考古材料;我們因此更可想像埃及是化學史上,尤其是實用化學史上最古的國家.這個說法,隨後自見分曉.此處讀者應當記着:正惟埃及是化學史上最古的國家,我

們纔有"化學"這個名詞呢(見引言).

4. 上古的冶金學——上古的實用化學,可分作兩大部分來講:(I)冶金學和(II)其他工業化學.以下先講冶金學.

從尋常歷史,我們已經知道石器時代之後,就是銅器時代,其次古銅時代,又次鐵器時代.可見五金用途,上古已習知之.因爲金屬或有天然的,或易從礦物中還原得之;其不易分離提出者,亦不失爲合金之用.中國秦漢以前,鍊冶之術,已稱極盛.據說[1]炎黃之世爲中國始用銅器時代;夏商周爲銅器全盛時代;春秋戰國爲始用鐵器時代;戰國至漢初,爲鐵器漸盛時代.東漢至近世,爲鐵器全盛時代.中國上古製造的金屬器物,已經品類繁多,樣式各異,或備戰征,或佐飲食,或資陳設和裝飾,或作音樂之用,或供祭祀之需.凡讀過書經,詩經,禮記的,或到過大博物院和古物陳列所的,想可知其大概,見其一斑,此處不必縷述.總而言之,中國在上古冶金學上,可算一個先進國家.此外克爾第,埃及,羅馬等國亦各以擅長鍊冶著名,克爾第人與冶金尤有特別關係.以下且將上古時代對於各種金屬之知識,分別略述之.

(1)金和銀　金和銀都有天然的.前史時代金銀都已發現,並爲人所寶貴,而金的發現,在五金中爲最早,亦最爲古人所重視.因其顏色,光澤,比重等使人注意的原故.非洲 Nubia

---

[1] 參觀章鴻釗:"中國銅器鐵器時代沿革考,"見所著石雅,農商部地質調查所出版;又見民國七年科學.

(or Etheopia)地方——埃及文 Nub 卽金之義——的金礦,上古開採極多.亞洲之印度和 Midian (在阿拉伯),歐洲希臘東北之 Thasos 島,亦上古著名產金之地.銀之產地,則有 Armenia 和西班牙,上古所用之銀大抵腓尼亞人從這兩處運輸銷售的.

金銀都有可箔性,可鍍一薄層於各器具,紀元前許久已經知道.紀元前二世紀首先有灰吹法 (cupellation process) 的紀載,與近世所用方法相彷彿.但是金與銀的分離法,紀元前尚不知道.無論如何, Archimedes 時想必不知道.上古的人,當金銀的合金爲一種單獨金屬.

中國俗語常說的"沙底撈金,"上古埃及人也實習之.因爲金器之耐久,我們據埃及墓中發現的遺跡,知道紀元前二千年以上,埃及人已用鍍金,包金,鑲金各器物.其刺繡上并用有金絲.

銀子其初本叫"白金,"埃及人在上古,似也用過銀幣(和金幣),有種最古錢幣,是金和銀的合金製的,至今還存在;其中原料,大概是從一種天然金礦得來.

(2) 銅,古銅,和黃銅　天然的銅,雖然很少,但埃及和 Cyprus 等處有之.羅馬所用之銅,多得之於 Cyprus 島.英文 Copper 一名詞,卽從此島之名引伸出來的.至於化合的銅礦既然很多,又易於提取,故上古埃及人曾鑄銅爲幣及他種器物.

純銅太軟,不適用於兵器.古銅中含有錫,故硬度適宜.古

銅知道的很早,除兵器外,紀元前二千年埃及人并用作鏡,瓶等物.古銅雖爲銅和錫的合金,但錫爲古銅中另一成分,埃及紀載中卻未說過.然則古銅中之錫,乃從不純之銅礦和鍊冶時帶進去的.後人方知故意加錫於銅以製古銅.

黃銅乃銅與鋅的合金,其初嘗作銅上加有一種土質,故有黃色.蒲拉奈(Pliny)(20節)嘗用銅,炭,和天然炭酸鋅(calamine)製之.

上古的人,對於銅,古銅,黃銅,沒有分別.蒲拉奈的紀載中也是如此.

(3)鐵　不純的鐵,用的很早,然提取或製法,實在銅和古銅之後.因鐵礦雖多,鍊冶時很費技術的原故.要知紀元前2220年,中國人已知鋼之製法,并知鋼與火候之關係,即所謂tempering❶.所以中國上古的鋼,西人很寶貴之.埃及上古,也用過鋼鐵.在歐洲則Chalybes似爲鍊鐵最早之民族,故我們有含鐵水(chalybeate water)一名詞.

(4)鉛　埃及,希臘和羅馬人,都知用鉛,或鑄錢幣,或作銲劑(solder,二分鉛和一分錫).羅馬又用鉛管運水,用鉛片(sheet lead)鋪於房頂.因當時烹飪器具亦用鉛製,故屢有中

❶見Edward Thorpe的化學史,但據沈熊仁先生通信,則所謂紀元前2220年中國人已知鋼之製法者,"大約由於禹貢梁州章有,'厥貢璆鐵銀鏤砮磬',一語,許氏訓鏤爲鋼所致.其實鐵器到戰國時方有(孟子滕文公篇,'以鐵耕乎',爲鐵之最初見者),夏初何能有鋼?禹貢一書實爲戰國時所作,則鍊鋼之術似當至戰國時始有."

鉛毒者.

(5)錫　錫為古銅中一部分,埃及紀載中雖未提過,但據埃及人墓中的發現,他們用錫很早,並且是頗純潔的.錫在梵書(Sanskrit)中名 Kasira, 其亞拉伯文名稱和希臘名稱都從此出.大概印度用錫,又在埃及之前.後來腓尼亞人纔將英國錫礦帶到各國.羅馬人曾用錫鍍銅器.

(6)鋅　古時只知鋅與銅的合金,而不知道鋅自己.鐘銅(bell metal)係鋅與銅的合金,亞敍利亞人嘗用之.據英國麥爾氏(Mellor)無機化學詳論(Treatise), 鋅之煉冶,原始於印度,由印度乃傳至中國.章鴻釗氏❶則證明鋅是由中國傳至印度.案亞鉛卽鋅,中國書籍中首先見有亞鉛之名者,當推明崇禎時(十七世紀初年)宋應星之天工開物.十六世紀末年之本草綱目,雖經數百人寫成,中尚無之.王璡氏❷曾用分析及考據證明爐甘石之主要成分卽氧化鋅(卽炭酸鋅加熱之產物), 與銅相合則成黃銅.唐代以後之所謂鍮石❸卽指黃銅他又證明中國用鋅之進化可分為四期.第一期起於漢末,終於隋唐.在此期中鋅由於不純之鉛於煉冶時夾雜帶進去的第二期在唐代,當時用爐甘石製鍮石以為裝飾品.其中鋅之

❶ 章鴻釗:"中國鋅的起源"(科學第八卷第三期).

❷ 王璡:"五銖錢化學成分及古代應用鉛錫鋅鑞考"(科學第八卷第八期,十二年八月).

❸ 陳文熙:"爐甘石 Tutty 鍮石鍮鉐"(學藝第十二卷第七號);章鴻釗:"對於陳文熙氏'爐甘石鍮石鍮鉐'一文之商榷"(學藝第十二卷第十號).

分量加增,而不知其為鋅.第三期由宋至明初,用爐甘石加入錢幣,鋅之分量驟加,然仍不知製鋅.第四期自明之中葉起,則用爐甘石製成純鋅或黃銅,并用純鋅以製錢幣.

在西洋鋅 (Zinc) 字雖嘗十六世紀時 Paracelsus 已用過,但鋅之製法,乃十八世紀初年始被葡萄牙人由中國傳至歐洲.相傳1740前數年,英國人曾至中國習煉鋅法.至鋅之眞正製造,其晚尙在十九世紀之初呢.

(7)汞　汞雖有天然的,恐怕埃及人并不知道.紀元前三世紀時 Theophrastus 始有汞之紀載.他說汞是從硃砂 (Cinnabar) 取得,名爲"水銀" (liquid silver).汞化 (amalgamation)之法,濮拉奈說過,他并知金易溶於汞中.

5. 上古的各種工業化學——工業化學——在上古只好叫作實用化學——可分爲食物,飲料,器皿,藥品,裝飾品,等等.我們所以相信埃及上古的實用化學非常發達者,自有種種來源的證據.卽如墓壁上的圖畫❶乃最關重要者.要知此種知識,旣在實用上頗有需要,自然不限於埃及人始有之.以下就上古的化學產物之有重要關係者述其歷史.

(1)酒類　上古祭祀用酒,足證酒爲最早的化學工業.酒精可用發酵法製之.中國禹王時代,約公元前2220年已有人能造旨酒.猶太歷史上說 Noah 一到了陸地的時候卽種葡

❶ Warren: "Chemistry and Chemical Arts in Ancient Egypt" (J.Chem. Education; Vol. II, No. 3 & No. 5., 1934).

萄而飲其酒.則葡萄酒似乎也是紀元前二千餘年起首的.埃及當紀元前1880年,曾製造過啤酒.有人說中國向無葡萄酒和啤酒.葡萄酒自東漢時已入中國;而啤酒之輸入則在明朝以後❶.

(2) **酸類** 醋酸爲知道最早的酸質.尋常食醋含之,然不過百分之四或五.古時以爲果汁中都含有醋酸,其實各異果汁,可含各異的酸,不必皆爲醋酸.礦物酸質,雖在化學上極其重要,上古卻未發現.

(3) **玻璃和寶石** 關於玻璃之發現,有兩個說法.第一說是:埃及人因從沙中提金,加入蘇達 (soda),當作熔劑(flux),那知蘇達與沙同熔,就變成玻璃.第二說是:腓尼亞商人嘗正從埃及用船運蘇達的時候,有一天在 Belus 河邊停船,在岸上預備飲食;因爲沒有爐竈,他們就用大塊蘇達支撐水壺煮之;及蘇達和沙熔在一處,則得玻璃.這兩個說法,都指示玻璃是在埃及偶然發現的,前說尤爲可信.用玻璃最古的國家,自然首推埃及,其次就是中國.玻璃珠曾從紀元前千餘年的埃及乾屍上找出,而最早的埃及玻璃珠大約紀元前3500年已經有了❷.大宗玻璃常經腓尼亞商人從埃及販運到希臘和羅馬;希臘在紀元前五世紀時始知之.浦拉奈首先說玻璃係沙

❶ 見民國七年三月科學中王璡:"中國古代酒精發酵業之一斑."

❷ 參觀 Partington 教授所作 "Byzone Chemical Technology," 見 Chemistry & Industry, Vol. 42, No. 26, 1923.

與蘇達熔化而成.用蘇達造的是軟玻璃,用鉀灰(potash)造的是硬玻璃.蘇達在埃及湖岸(Macedonia)上有天然的,鉀灰則用植物灰淋水後,在鍋中蒸發而得.其初這兩樣鹼質,往往不能分別.

用氧化物能使玻璃有顏色一事,知道的很早.上古紅色玻璃中有氧化第一銅,綠玻璃中有氧化第二銅,藍玻璃中有氧化鈷.又當普拉奈時,已知黑氧化錳能使玻璃中的顏色退掉.故黑氧化錳又有pyrolusite的名稱.普拉奈說綠柱玉(beryl),蛋白石(opal),藍寶石(sapphire),紫石英(amethyst)等寶石,都可假造.但同時也都可辨別出來是不是天然的.

(4)陶器瓷器和琺瑯 陶器為一種最古的工業,前史時代,自新石器時代(neolithic age)以後,就知道製造陶器.埃及之用陶者輪(Potter's Wheel),早在紀元前4000年.中國陶業起於神農❶.陶器其初無釉,後來人類進化,纔知道用一層釉子飾於那粗糙的土器上.從有釉的陶器,更加改良,然後乃有瓷器.

瓷器最好用高嶺土(kaolin or china clay $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)製.是中國發現的,始於漢初❷.歐洲雖古文明國全不

❶ 參觀民國十年九月科學中王璡:中國古代陶器之進化觀.

❷ 有人因說文中瓷字是後來增補的,許愼原本中無之;又因瓷字不見於漢人記載,故說中國用瓷當自唐始.其實不然.十三經中漢以前所有之字說文中不載者甚多.且鄒陽酒賦中說:"醪醴既成,綠瓷既啟."鄒陽乃漢景帝時人,則漢初已用瓷器無疑.(參觀章鴻釗著石雅卷上.)

知道瓷器.從十三至十五世紀,中國瓷始漸入歐洲;但很希罕,僅帝王和貴族家中藏之,當作奇貨.所以精細瓷器,英文簡直叫作"China".這個名詞,十七世紀以前已經有了;莎士比亞底詩中也曾講過❶.

琺瑯(enamel)乃一種釉子塗於金屬器皿表面者.最古的琺瑯,是從紀元前1700埃及皇后(Queen Aahotep)身上找出來的.巴比倫磚上的釉子,有藍的,中含矽酸銅;有黃的,中含鉛和銻;有暗的,中含氧化錫.據研究琺瑯家 Labarte 的說法,希臘詩人 Homer 和 Hesiod 的著作中,"electron"一字,即指琺瑯金(enamelled gold)而言.

(5)革和胰 生皮(hide)製成熟皮(leather)則名爲革.上古製革(tanning)之法,先用油類,後來用樹皮等等,與近世的製法頗相似.上古嘗用石灰以去生皮上的毛,現在還利用之.有些熟皮,據說是希伯來之王 Solomon(紀元前1000年左右)時製的,近世發現出來,仍然保存得很好.

李必盧(Liebig)說看一國用胰的多寡,即可知其文明程度.可見胰之製法,比較的是很晚的發明.有一種天然土質,叫作濾油土(Fuller's earth),大概係矽酸鉛之類,上古嘗用以去垢.舊約書中,雖有胰(soap)之名詞,但恐係指性能去垢之植物灰而言,非指從動植物油脂所製之胰.自蒲拉奈起,始有製胰之紀載.他說德意志和高爾(Gaul)人製胰的法子,係用動

❶ 見 Measure for Measure, 第二回第一幕.

植物油脂與灰水相和煮之,再加石灰更好.他又說胰有輭硬二種,德意志人都用過.要知胰之眞正品性,直至 1811—1823 Chevreul 子細研究後大家方纔明白;雖然 1783 年 Scheele 已經發現胰中之主要成分,即甘油,當時還無人注意呢.

(6)**染料** 植物和動物所生的染料,埃及和腓尼亞都常用之.他們知道欲使顏色固定,須用一種定色劑 (mordant) 如白礬,藍礬之例.埃及用染色的物件包裹乾屍,其早約當紀元前 2500 年;他們初用靛青約在紀元前 1000 年.上古最著名的一種染料,是紀元前一千五六百年發現的泰埃紫 (Tyrian purple).這個色質大概是二溴靛青 (dibromindigo),乃從地中海所產兩種貝介動物 (shellfish) 提出.印花布 (calico-printing) 也是上古發現的.近世人造染料中有種係從人造的茜草色精 (alizarin) 製成的.但天然茜草 (madder) 的根中含此色精甚多,上古紀元前已經用作染料❶.石蕊 (litmus) 和靛青,紀元前也都用過,惟當時靛青似多用於油漆.

(7)**顏料墨和化妝品** 除靛青外,上古顏料 (pigments) 皆用礦物.當蒲拉奈時,重要者有白鉛 (white lead $2PbCO_3+Pb(OH)_2$),銅綠 (verdigris $Cu(C_2H_3O_2)_2+Cu(OH)_2$),孔雀石 (malachite $CuCO_3+Cu(OH)_2$),硃砂 (vermilion or cinnabar) ❷,

❶ 茜草本可作紅色染料,但染時若加鐵鹽,則得紫色;若加明礬,則得紅色;若鐵鹽和明礬並用,則得褐色.

❷ 硃砂一名銀朱,又名辰砂,因湖南辰州產之,天然者紅色,而沈澱得者黑色.

赭石(ochre,乃褐鐵礦及黏土之混合物),洋青(smalt,乃矽石和氧化鈷所成),雄黃(orpiment As_2S_3),雞冠石(realgar As_2S_2),輝銻礦(stibnite Sb_2S_3),烟子,和其他.

上古所用之墨,與近世中國墨彷彿,係用烟子和膠製成.

化妝品中希臘用的有白鉛,埃及用的有硫化鉛——有人誤作硫化銻.亞洲和歐洲婦女,也用硫化鉛塗於眉上,以求美觀.白鉛,硃砂等上古也用於化妝品.

(8)藥品 硫化汞(cinnabar),硫化鉛(galena),硫化砒(雄黃和雌黃)之類,上古雖知其有毒,卻都用於藥品.白鉛,銅綠,密陀僧(litharge),炭酸鋅(cadmia),明礬,蘇達,硝,和油類,上古曾用以製膏藥(salves)和其他藥品.松香等可作防腐劑,埃及人早已知道而且用過.他們保存乾屍之法非常完備,就是一個明證.硫燃於空中後,則得一種無色有臭之氣體,二氧化硫,性能殺菌消毒.希臘人必然嘗利用之.所以荷馬(Homer)纔於其詩中稱贊硫黃,說牠能將家中邪氣(evil spirits)趕掉!

6. 上古化學上的原料——我們這個時候,曾經發現的原素,差不多有一百個,化合物總在百萬左右,其中人造的較天然的實在多得很.有了現在如此多的材料,我們當然可以利用各種反應,使各種化學工業發達起來.但在上古,原料一層,雖然不是毫無憑藉,然所知者大概不過下列數十種.此數十種者,全恃礦物,植物,和動物之來源.況且當日對於如此少數物質之成分,幾乎完全不知道,對於牠們的物理上和化學

上的性質,又無切實的研究;然而上古之實用化學,非常發達,這是一件很可注意的事.茲將上古知道的重要物質,略舉於下:——

(a) 原素——金屬中有天然的金,銀,銅,汞等;非金屬有炭和硫.

(b) 有機物——如糖,醋,蜜,蠟,蛋白,澱粉,松柏油,動物脂,樟腦,珍珠,琥珀,石腦油 (naphtha),地瀝青 (bitumen 和 asphalt) 等.

(c) 鹽類——如食鹽,滷砂 (sal-ammoniac), 硝,明礬,綠礬 (green vitriol), 鹼,和鍋灰等.

(d) 礦物和其附屬產物——硫化物則有硃砂,方鉛礦,硫鐵礦,雄黃,雞冠石等等;氧化物則有石灰,錫石 (tinstone), 磁鐵礦,石英等等;炭酸化物則有石灰石,孔雀石等等;矽酸化物則有綠玉 (即翡翠 emerald), 黃玉(即雞蛋 topaz)等等.此外還有各種礦物和其附屬產物,此處不必枚舉.所當重新聲明者,即礦物各酸上古尚未發現的事實.

(乙)上古的哲論化學(希臘時代的化學)

7. 希臘人的化學——由上所述,可見上古的埃及,中國,印度,克爾第等國留下給我們的化學,不過這"民可使由之不可使知之"的事實.這些事實,又是東鱗西爪,不相連屬,有片段而無統系的.到了希臘民族,他們實際上的化學知識,固然是從埃及等國學來的;他們的思想和理論,則格外發達,大

有進步.故上古的理論化學,獨盛於希臘,雖然,希臘人非化學家.他們只重玄想,不重實驗,他們的思想和學說,是偏於文學和美術的,是偏於形而上的哲學的.不過他們嘗用哲學的方法,討論科學的問題,他們有些思想和學說在化學上自有多少參考的價值.

本章所要講的,大概可分爲兩個問題:第一對於基本的物質和其變換;第二對於物質的質點和其性格.第一論的是原素,第二論的是原子.希臘人對於這兩個問題,各本種種概念,立了種種學說,以下分別言之.

I. 原素問題

6. 泰立司(Thales)的原素——泰立司乃希臘最早的自然哲學家,生於紀元前六百年左右 (640—546 B. C.);曾住在埃及多年,從學於埃及僧侶.他本長於天算之學,但沒著書行世;他的生平事蹟,我們多得之於亞力士多得(Aristotle).泰立司主張宇宙間之基本物質就是水.水爲萬物之母,萬物皆生於水,皆歸於水.這個學說,現在看起來很覺好笑.然而水有固體,液體,氣體之不同,其變態則尤不止冰和水氣,凡所謂"雲騰致雨""露結爲霜"之各種現象,那個不是水的作用!然則水在宇宙間好像變來變去,層出不窮,循環不息的樣子.泰立司既是生長島國之人,又受當時思潮的影響,主張這個學說,也就無怪其然.最奇怪的,到了十八世紀之末,尚有迷信水爲基本物質的人如 van Helmont 者(見下)!

9.安耐西米尼 (Anaximenes), 郝雷克利他 (Heraclitus), 菲利卡迪 (Pherekides) 的學說——研究萬物之源的,在希臘不止泰立司一人;對於基本物質的主張,也不止水之一說.紀元前五六世紀時,安氏以爲萬物的惟一原素是空氣,郝氏以爲是火,菲氏以爲是土 (earth). 因爲他們只知用腦來冥想,不知用手來實驗,只知拿哲學的理論,來說明宇宙間的事物,其結果是"日近長安遠,日遠長安近",各有各的說法;至於眞實之所在,誰也弄不淸楚.

安耐西米尼是"自然論" ("On Nature") 的作者.他相信空氣不但爲生命之源,並以其密度之各異,爲萬物之來源.空氣爲永動的,并以熱冷之關係,可膨漲亦可收縮.郝雷克利他的哲學,認世界萬事萬物都是繼續的,永變的,而不信事物有眞正的存在.因爲火之現象最爲"變動不居",所以他認火爲物質的惟一原素.土之被人認爲物質的原素者,大約係因萬物皆生於土皆葬於土的原故.要知當日所謂原素之水,火,土,或空氣,非指四者實在的物質,乃指四者所代表之品性.

10.安培度可魯 (Empedocles) 的學說——原素變換的問題——如上所說,原素只有一個,或水或火或土或空氣.至安培度可魯 (490—430 B. C.), 始承認有四個原素,即水,火,土,和空氣.還有一層,他與安耐西米尼大不相同的,就是原素變換問題.安耐西米尼以爲物質可以互相變換,例如空氣凝結則成雲,雲凝結則成雨,有雨則有水,水入於土,或受火力或日

光則蒸發而復歸於空氣.這種觀念,在上古本也應有儘有,所奇怪的,水能變土之說,必至十八世紀下半,纔被 Lavoisier 完全闢駁(見下),可見非科學不足打破迷信!安培度可曾認水,火,土,空氣為四個分明獨立的原素.每一個自是調勻的,是無始無終的,不能彼此變換,但四者可以各異比例相混合,以生成各種物質.

11. 亞力士多德 (Aristotle, 384—322 B. C.) ——希臘著名大哲,總推蘇格拉第 (Socrates), 柏列圖(Plato),和亞力士多德.柏列圖是蘇格拉第的弟子,亞力士多德又是柏氏的弟子.蘇氏與化學之關係很少,柏列圖嘗游歷亞洲和非洲,與希伯來人,巴比倫人,亞敍利人 (Assyrians),和埃及人相交接.他本是惟心學派 (Idealistic School) 的領袖,對於自然現象,多用演繹法來研究,當時也無多大的影響.亞力士多德嘗講學於 Lyceum, 講演時喜歡走來走去,故有逍遙學派 (Peripatetic School) 之稱.他當四十二歲時,被 Macedon 的王聘請,專教其子亞力山大,卽後來之 Alexander The Great. 相傳亞力山大嘗資助他做物理的和動物的試驗,但他的動物試驗雖甚詳細,他的物理試驗並不精確.

亞力士多德的研究,較柏列圖格外科學些,可惜他的觀察,並不根據於試驗.舉幾個例子:(1) 柏列圖以為鐵之生鏽,是鐵上損失些東西,亞力士多德也信以為真;(2) 亞氏又信滿盛灰燼的盆,與空盆所容之水一樣的多;(3) 他說礦當開

採完後,可漸漸還原.總而言之,希臘科學所以不進步者,因為他們解釋各種現象的方法,只用含混籠統的哲學,而不憑藉確鑿的試驗.雖然,希臘的自然哲學最有勢力者,莫如亞力士多德.他的學說在中古時代歐洲思想上有莫大影響.

12. 亞力士多德的四原素學說——亞氏比安培度可叠晚百餘年,採用水,火,土,空氣四原素之說.但他與安培度可叠又有不同的地方,最要緊的在乎他相信原素是可互相變換的.他的理由,是萬物主要之品性有四,卽冷,熱,乾,溼,他認物質乃這些品性結合之表現,每一原素具有兩種品性.據算學中配合(combination)的法則,凡是四樣東西,兩兩配合,共有六個可能的配合法.因冷和熱,溼和乾兩個實際上不能存在,故只有以下四個配合:

火=熱和乾的品性;
空氣=熱和濕的品性;
水=冷和濕的品性;
土=冷和乾的品性.

然則每一原素雖有兩個品性,就中一個品性更為顯著,為此原素之特點,其又一品性,則此原素與彼原素公共之.於是火以熱顯,空氣以濕顯,水以冷顯,土以乾顯.又熱為火和空氣公共之品性,冷為水和土公共之品性,乾為土和火公共之品性,濕為空氣和水公共之品性.在亞力士多德心目中,這些原素本來不是具體的實質,而是抽象的二種品性之和.至於品性,

旣可互相代替,又可有各異的相對比例.例如火中之乾,濕尅之時得空氣;空氣之熱,以冷勝之則成水.這樣看來,我們不得不承認原素變換,是一種可能的學說,而且中國金,木,水,火,土五行相生相尅的說法,正與希臘四原素的概念,頗覺類似呢.

13. 六原素和第五原素的學說——物質化分化合之間,似有兩種原動力,一個是恨(hate),一個是愛(love),卽電學中相斥相吸之義.安埒度可魯當恨和愛也是原素,所以有人說他的原素共有六個.亞力士多德對於原素之數,只採取其水,火,土,和空氣,而不公認其恨和愛.雖然,亞氏卻相信要拿四個原素來完全解明天然現象,未免纔不夠用.所以他假定四原素之外,尚有一個非物質的東西,性似物理學上的——非化學上的——以脫(ether).這就算作第五原素,後來叫作quanta essentia.點金家以爲這是物質最純之一部,又當這卽他們所想像的elixir.他們當這essence是物質的東西,想將牠取出.於是第五原素,在中古時代變爲重要的東西,鬧了幾百年,還是弄不淸楚.其實這樣東西實質上並無存在之價値,亞氏早已知道.所生流弊,不是亞氏之過,乃不善學亞氏者之過.

14. 安那塞葛拉(Anaxagoras)的原素——安那塞葛拉(500—427 B. C.)也著有"自然論";他對於原素的觀念,現在看起來很正當;可惜他所根據的事實有了錯誤,故其學說不免走入歧途,不能成立.

原來他認原素之數,一如簡單物體之數,或說一如物質

種類之數——每一物體之各部份其性格都相同者爲一種類.他叫這些原素爲"homœomeriæ".這個是永在的,不變的,在空間中爲連續的.照這說法,欲知原素的實在數目,勢必先去實際的子細測定一切物體,好知道究竟那樣是簡單的,那樣是混合或化合的,或說一切物體究竟可分作若干種類.這種實際上的測定,不是別的,乃是分析和合成.無奈上古的分析和合成的方法,太嫌缺乏;其結果,許多物體都當是簡單的,每一物體自成一個種類.於是安氏的原素或homœomeriæ非常的多,甚而至於無限!要知Lucippus和Democritus(見下)卻是相信此說之人.

安氏以爲每一物體含有或多或少之各異homœomeriæ,不過其表現的品性,乃所含最多之homœomeriæ的品性.

又安氏不承認物質中任何地方有空隙(void)之存在,也不承認物體之分割有止境.原素在空間裏雖然可以運動,但他假定運動不是尋常原素固有的天性,是因爲有一種特別原素——最輕和易動的——普遍的存在.

II. 原子問題

15. 劉西巴(Lucippus),德謨可利他(Democritus),和艾皮言辣(Epicurus)的學說——對於物質的質點的概念,另有三個希臘哲學家最可紀念,卽劉西巴,德謨可利他,和艾皮苦辣.本來物質爲無數原子所成之說,當紀元前一千餘年時,印度人Kanada已經說過,腓尼亞人也早有這個概念.在希

臘則劉氏(紀元前五世紀)是原子學說的發起人,但他自己著作很少,他的學生德氏(470—360 B. C.)卻著名,他嘗自己說道:

"在我同時人中,我曾游歷世界上最大的部分,以探求遠方的事物;曾經過或見過最不同的氣候和國土;曾聽最多數思想家的言論;從來無人對於幾何學上的畫法和證法能勝過我的——雖埃及的幾何學家,也不能勝過我,我在埃及作客共有五年."

他著有"大宇宙論"("The Great Universe"),但他的主義在他生前和死後都不受人歡迎,二百年後,方纔復活起來,然多半與艾皮若辣的哲學無別了.

艾皮苦辣(340—270 B. C.)生於Samos島,離小亞細亞不遠;少時卽讀德謨可利他的書,及長講學各處,最後在Athens,嘗與弟子同住在一個花園中,故他們的學派,卽以花園得名.Lange的惟物史(History of Materialism)中說過:

"艾氏聲言自然界之正當研究,必不當隨便提出新定律,必當處處以實在觀察過的事實爲根據,一丟開觀察的方法,我們立刻就失掉自然界的蹤跡,我們就走到游手似的幻想路上去了.在別的方面上,艾氏對於天然界的學理,與德氏的幾乎完全相同."

16.德謨可利他(Democritus)底原子學說——照德謨可利他的原子哲學,世界上所有的東西,最初皆空間與原子所

成.空間有無限的大小,原子有無限的數目.原子不但有各異的大小,並有各異的重量;原子是不可入的,即二原子不能同時同佔一個空間;原子是動的,是一息不停的,是可相撞的,是有互相驅或互相吸之力的,但是永遠不滅不變的;原子是看不見的,不過在定量上方有彼此的區別.他們以爲世界上沒有品性變更的事,所有變化,都是數量的(quantitative).所有生長或衰滅,不過是永動的原子的結合或分離.因爲這些結合或分離是一刻不停的,所以世界上一生一滅,也無停止的時候.不但物質,連精神也是原子的結合;譬如靈魂,是小的,光滑的,球形的原子所成.動物用呼吸原子的手續以支持生命.

希臘人的哲學很有博大精深,確中肯綮之處,其派別很多,學說亦互有出入,此處不暇備述;單就德氏等的原子學說而言,Freund 女士❶嘗將其分爲若干條目,并引亞力士多德和羅馬人劉克利他司(Lucretius)❷的話逐一說明之,因其既有趣味,復有關係,以下請轉述其大略.

(1)所有物質一概係原子所生成.——

"德氏和劉西巴說所有東西,都是各個不能再分的物體所構成.這些物體的數目和狀態(forms),都是無限.東西之有分別,因其構造的原素或其地位和排列有了分別."(Aristotle)

(2)原子之小至於不可思議,但無害其存在或眞實.——

❶ Freund 著 "The Study of Chemical Composition".

❷ Lucretius 羅馬詩人,很稱贊 Democritus.

"多年的變遷以後,指環之裏面帶薄了,檐水滴下穿石了,犁石之鐵在田野損減了,石砌之路被大衆步行磨下去了,門前銅像之右手,因經過者與之握手爲禮,也損消了.這些東西,如此損失後,我們纔見其減少;但在任何一個時候物體損去的物質,造物不令我們看見.又,一樣東西因年代和天然變故所以一點一點加上的物質,而不至長成若干程度的大,我們目力仍然不能見之……"(Lucretius)

(3)物質自己是永久的 (eternal);是不滅的,原子也是如此.——

"天然定律的第一要義,可說是雖用神力,從來不能無中生有."(Lucretius)

"除非物質是永久的,以前的一切東西,將已歸於烏有,我們所見的隨便什麼東西,將已從無有新生出來;……因爲一切東西,毀壞的總較重造的快些." "最初之物無力可消滅之."(Lucretius)

(4)原子是不變的,這就包含不能再分的性質.——

"……假使最初的東西,可以任何方法使之變更,那末什麼東西可以存在,什麼東西不能,就無從決定了;簡而言之,每樣東西的力量,將無可以依據的原理而規定之."(Lucretius)

(5)原子有形狀,大小,排列之不同.——

"……我們看見濾器中酒則快快的,而油則慢慢的流過,

一定是因爲油中的質點或其大小(size)大些,或格外彎曲(hooked)些,糾纏(tangled)些.能使感覺爽快的東西,係光滑的,圓的質點所成;其苦(bitter)而粗(harsh)者,乃 more hooked 的質點所成.……"(Lucretius)

"……這些哲學家說他們原素之異類(varieties),乃所有其他東西之來源.他們說異類只有三種,狀態(forms)之異類,排列之異類,位置(positions)之異類.……例如 A 和 N 形狀上不同,AN 和 NA 排列上不同,Z 和 N 只位置上不同."(Aristotle)

(6)一切物體的品性,視乎其成分原子之種類及其排列.

"相同的最初物質,往往因其與各異他物化合,或其位置的各異,或其互相授受之運動的各異,變爲很不相同的東西.……"(Lucretius)

(7)原子恆是動的:這種運動乃原子固有的品性.——劉克利他司嘗舉太陽光線中之微塵爲例,說明原子之運動.

"有種景象常表現於我們眼前,當太陽射入其光線於暗室的時候,試觀察之,則見許多細微物體,以各異程序經過尋常假定之空隙,攙合於光線中,好像小小衝突之下,還有大戰,互相追逐,時聚時散,永無停止的時候."(Lucretius)

劉克利他司還有些比喻以解釋原子之運動爲尋常所不能見的道理:

"……構成萬物之原子都常在那裏運動;但是將牠們一

齊著起來,卻非常靜止,除非一物以其各個部分單獨表示運動;你們對於此事不必奇怪.……因爲當羣羊在小山上食其喜食之青草時,牠們俯首蠕動,各移就承有新露之草,一若被召被請的樣子;飽食之下,牠們充量的跳躍起來,并游戲似的互相觝觸.所有這些景物,我們從遠處觀之,好像混在一片,并靜止在青山上如一個白點一般."(Lucretius)❶

(8)原子間有空隙(void)之存在.——

主張原子學說的人,承認空隙有實際的存在,與實質(material)的存在一樣.他們從推理上和經驗上所下的證據,亞力士多德和劉克利他司都援引之.例如亞力士多德在其"物理學"中說過:

"……假使沒有空隙,空間裏卽不能有運動;因爲充滿後再加任何東西是不可能的.……容量之加增賴乎空隙."(Aristotle)

劉克利他司說過:

"……爲什麼這樣東西雖不比那樣更大,但比他更重呢?以二物大小相等,而一個較輕,卽是證明其中空隙較多;在又一方面,較重的一個,卽表示其中質量較多,空隙較少.……"(Lucretius)

❶亞力士多德在其形上學(Metaphysics)中,曾說Lucippus和Plato相信運動常常存在,但是爲什麼運動,和如何運動,他們不曾說出.Democritus說原子沿直線運動.Epicurus又進一層,說有時可以轉折其方向.

要知希臘人士對於空隙之存在與否,頗有不同的見解. Democritus 固然主張其存在, Pythagoras (紀元前580—500)一派,因爲"空隙"("void")爲數學中的一個要素,并想應用數學說明萬事萬物,自然相信此說.但是 Xenophanes (紀元前500左右)一派的人因爲假定一元之說 (the unity of all being),故謂空隙和運動都不存在,安培度可魯和柏列圖也否認之.

17.結論——現在可用客觀的態度,將上古希臘人的理論化學下一個結論.第一,他們對於原素的數目,首先弄不淸楚;有的說是一個;有的說是四個;有的說是五個或六個;還有說是無限多的.說是一個的,就中又有這個和那個的分別.這種觀念固然有些荒誕離奇,然以近世科學眼光觀之,何嘗無一部分的眞實隱含在內!不過這些揣測之辭,只是心理與學理湊合罷了.第二,希臘人的原子概念,與近世的原子學說,也有許多相似的地方;然而他們只算是哲學家而非科學家者,也是因爲這個道理. W. H. Clifford 說得好:

"德謨可利他的原子學說是一種猜想,並不多於猜想.在他旁邊的人,對於萬物之原始都去猜想.他們猜想的途徑大不相同;不過德氏偶然遇着個猜想,比其他任何人的更近乎眞實而已."

(丙)羅馬時期的化學

18.羅馬人與理論的和實用的化學——從公曆紀元前

146年希臘被羅馬征服以後,到紀元後476年西羅馬帝國滅亡的時候,中間六百多年可稱爲羅馬時代.這個時代雖然轟轟烈烈,然大概不過殺人放火的歷史,與化學史可說是"風馬牛不相及!"羅馬人的武備,法律,建築等,本來卓然千古,但其學者對於化學只知因襲,不能創造.所以上古化學史上有兩件重大不幸的事情:一則希臘人只重理論而輕實用;二則羅馬人只重實用而輕理論.希臘人不知觀察事物的真確方法在乎試驗;羅馬人不知如何將事實聯絡起來下正當的判斷作爲學理,又不知如何將學理應用於其他事實而試驗之.姑且不講理論一方面了,以羅馬當時版圖之遼闊,物力之雄厚,其實用一方面的化學,應如何格外發達,才覺令人滿意!可是子細考察起來,羅馬的實用化學大都憑藉前人遺傳下來的一些技術,並無什麼新的發明或發現,即使有多少改良的地方,也不過零碎的,片段的,而且是年代上應有的進步.所以羅馬人在化學上的貢獻,除以上連帶講過者外,不必再贅一辭了.

19. 羅馬人對於化學的功罪——化學史家若持嚴格的批評態度,則羅馬人對於化學,不但毫無提倡或發展之功,恐怕他們或有種種摧殘的罪過呢!何以故呢?化學在上古乃一種秘密事業,每操於宗教家的手中.當以前異教被耶教代替時,埃及的神秘科學因而發現.於是化學上的事情,希臘和羅馬人知道的漸多.無奈埃及上古的紀載,多用一種特別紙草

(papyrus)寫的❶,當第三和第四世紀時,有許多關於化學的papyri被羅馬人故意燬壞了;因為他們恐怕戰爭時敵人將這些papyri得去!不但如此,上古化學試驗室多被毀棄,當第四世紀時,羅馬皇帝Theodosius(346—395)下個上諭將許多廟宇毀壞了;the Temple of Serapis, the Serpeum of Memphis, the Temple of Ptah 等化學策源之地都在被毀之列.這還不算完事,有亞力山大學院(Alexandrian Academy)者,乃當時學習醫學和科學的重要機關,489年也被羅馬皇帝Nero毀壞了.後來皇帝Justinian(527—565)也是化學的敵人.他甚且停閉了其餘各著名學校,並要殺害異教的學者.這樣看來,化學史上的劫運,當以羅馬時代為最大!

雖然,當羅馬文化中心遷於君士但丁時,Byzantine學者的事業,即在乎考訂和註釋.自亞力山大圖書館被焚(642年)後,他們更繼續從事;第八,第九,和第十世紀之間,他們的這種貢獻不少.然則古代化學所以不絕於世者,羅馬人也不無維持之力.可惜他們的書,往往不用著述人的名字,而冒古昔哲學家或貴族的名,因之有些無從證實.至於冒名的原故,一半因為化學受了君主的壓制,一般人不敢提倡;一半因為耶教方興,異教的人有些受了逼害,其餘的連著書立說也恐怕用真名受累.

❶有些埃及的papyri,現在尚保存在荷蘭之Leyden.但關於點金術最早的papyri只是第三世紀的.

20.蒲拉奈的傳略 —— 蒲拉奈 (Pliny, 紀元後 23—76) 是上古化學史上的一個重要人物;上文已經屢屢的提到他了.他的完全姓名是 Caius Plinius Secundus, 尋常簡稱為 Pliny 或 Pliny the Elder; 因其姪 Pliny the Younger 也是稍稍知名之人,故綴"老""少"字樣的稱呼以區別之.蒲拉奈是羅馬人,紀元後23年生於 Verona. 他是羅馬皇帝 Vespasian 和 Titus 的朋友,同時卻是個勤讀好古,著述等身的學者.他的最著名的作品是一部很完備的"博物學"(Natural History).這書計有37卷(或說原來共有160卷,但近世流傳者只31卷);最後五卷講當時的化學很詳.他自序中說這書係參考各書二千卷所編成,搜羅的有二萬項的事實;實際上這書的內容有一部分係轉載 Theophrastus ❶ 和 Dioscorides ❷ 的工作.

蒲拉奈的,猶之乎其他上古的,書中本有些不可靠的地方,名詞猶覺很晦.例如 minium 係指汞硫礦 (cinnabar),非指鉛丹 (red lead); molybdaena 係指一氧化鉛 (litharge),非指鉬化物; aes 有時指黃銅,有時指銅自己.雖然如此,關於上古——直至西曆紀元之初——化學的知識,我們多從蒲拉奈的紀載得來.可惜當 Vesuvius 火山爆裂時,他竟因為去實地考察各種現象,連性命都送掉了!

❶ Theophrastus(紀元前371—286)希臘人,曾繼續亞力士多德著"博物學"(Natural History),包礦物學在內.諸礦學的作品這是最早的.

❷ Dioscorides 希臘人(第一世紀人),生於小亞細亞,差不多與蒲拉奈同時.他著有"藥品"(Materia Medica)五卷,詳述當時所用的一切藥品并論其性格.這書盛行者數百年.

第二編　中古時代

第二章　點金時期

21.阿拉伯人與中古學術之關係——從亞力山大(紀元前336—323在位)征服亞歐非三洲各國以後,東西文化漸漸溝通.及紀元後六七百年阿拉伯人先後戰勝波斯,敍利亞,與希臘化的非洲,回回教主之勢力遂與三洲文化有莫大關係.自此以後,在一方面,歐洲的文化固然因羅馬中衰陷於黑暗,但在又一方面,東方的文化,同時卻如日方升,接連着大放光明,一直照到西方.這都是阿拉伯人的功勞.他們創辦些大學校,圖書館,觀象臺,博物院,試驗室,和醫院,並加以保護.一切上古書籍,他們無不極力蒐集;實驗的科學,他們也起首正式承認.許多回回教主更都是獎勵學術的人.例如 Al-Mansour (745—775) 曾建設著名大學院於 Bagdad 城,一時就學者幾六千人.

這學院興盛了數百年;有許多繙譯都在那裏做的.當第七,第八,和第九世紀時,敍利亞人(Syrians)❶頗知研究醫學和亞力士多德的學說.他們將希臘書籍譯成敍利亞文(Syriac),後來學者又從敍利亞文譯成阿拉伯文.第九世紀以後,敍利

❶ Syria 在阿拉伯之西北隅; Syrians 可說是阿拉伯人之一種.

亞學派漸亡,阿拉伯的譯書反佔優勝.

又阿拉伯人征服西班牙(711年)後,格外崇尚學術,提倡文化,故自第八到第十四世紀,他們在西班牙各城立了許多大學院,如Academies of Cordova, Granada, Serville, and Toledo等,生徒濟濟,英法德意的學者相率前往留學.他們又從阿拉伯文的書籍譯成拉丁文.這是埃及和希臘的科學間接輸入西歐之始.

有以上種種歷程,上古和中古的學術纔分布於歐洲各國.雖當1492年Moorish民族❶的勢力完全滅亡,然其傳播文化之功的確不可泯沒.

22. 阿拉伯人與化學和點金術的關係——最近Holmyard❷從許多研究後,下了一些結論,其大意是:(1)從回教徒(或叫阿拉伯人)起,化學纔變成一種科學,不取幻術的方式;纔更成一種獨立的科學,不是物理或醫藥的附屬品.(2)阿拉伯人的化學,理論與實習并重,并將二者打成一片,不像以前不相為謀的樣子.(3)阿拉伯人的化學,當從西班牙傳入歐洲後,雖落掉不少.歐洲第十五世紀的——甚至連第十六世紀的——化學程度,恐怕還不及阿拉伯第十二世紀的程度.

---

❶ 阿拉伯人從第八世紀後與住在埃及的希臘人,羅馬人等等合稱Moors.

❷ Holmyard 做有 Chemistry in Mediaeval Islam, 見 Chemistry and Industry, Vol. 42, No. 16, 1923.

這些說法雖不必就是定論(這一層 Holmyard 自己也承認),須知阿拉伯人一方面既直接或間接的從埃及和希臘,一方面又從印度和其他東方各國,承受了很豐富的知識,他們本有在學術上獨放異彩的可能性;况且他們對於天算已有這個例子,對於化學安見得不能如此!

可惜阿拉伯人因偏重了點金術,以爲化學中惟一的事業,卽在乎此.於是阿拉伯文之有定冠詞(definite article)遂繫於化學本名之前,成了 alchemy 一名詞!❶ Al 指阿拉伯文的 the, chemy 指 chemistry, 然則 alchemy 一字等於 the chemistry 二字,卽點金術乃惟一化學的意義.這個界說不打緊,那知一千多年的化學竟陷於十里霧中,毫無進步之可言,好像推磨的驢子永遠跳不出那圈套一般!不過這不盡是阿拉伯人之過.所最不滿人意者,這個界說,加上汞和硫二原素的學說,阿拉伯人所介紹於化學者,在理論一方面,原來不過如此如此!

23.賈博的事略(Jabir or Geber,第八世紀?)——尋常所說的賈博,乃第八世紀時阿拉伯人.他的完全姓名有各種很長的寫法:(1) Abou-Moussah-Dschafer-al-Sofi; (2) Abu Musa Jaberibn Hayyan the Sufi; (3) Abu-abdallah-Jaber-ben-hayyaæ-al-Kufi. 此外還有更長或其他的寫法呢!他雖說是中古的一個化學大

❶ 還有化學上常用之字如 alcohol, alkali, alembic 等,也都是從阿拉伯文來的.

家,尤長於實驗,但他的歷史多不可考.據說他是 Mesopotamia 的拜星教徒(Sabeam),屬於希臘的血統,但信回回教.他所著書籍很多,其較爲重要者約有六種:(a)論爐(Of Furnaces);(b)性格全書(The Great Book of Properties);(c)一百二十卷(The Hundred and Twenty Books);(d)完全之探求(Of the Search for Perfection);(e)完全總論(Of the Sum of Perfection);(f)眞實之發明(Of the Invention of Verity).

這些書本用希臘文寫的,用阿拉伯文譯的,後來又譯成拉丁文和英文.但據貝提老(Berthelot)的考訂❶,這些書不是阿拉伯的賈博做的,乃十四世紀時旁人冒充的.貝氏說中古時代有兩位名賈博的:一位卽尋常所說的阿拉伯人,另外一位雖不能十分證實,大概是個歐洲人或拉丁作者,有時叫作假賈博(Pseudo-Geber),生於1300年左右❷.總而言之,無論阿拉伯的 Jabir 和拉丁的 Geber 是一是二,其中必有一位對於化學——包實驗和理論兩方面在內——有很大的貢獻.

24. 阿拉伯人對於實習化學的知識——賈博的貢獻——阿拉伯人固不長於理論化學,但在實習一方面,許多化學手續,如蒸溜,濾過,昇華,爐燒等,他們卻很熟悉.賈博嘗將各

❶ 最近 Holmyard 著有"A Critical Examination of Berthelot's Work upon Arabic Chemistry",見 Chemistry and Industry, Vol. 42, No. 40 and 41, 1923.

❷ Holmyard 又有論文辯護阿拉伯的 Jabir 和拉丁的 Geber 只是一人.見 Nature, Feb, 10, 1923.

種化學器具,——尤其特別者是蒸餾,濾過,和灰吹(cupellation)所用——大加改良,紀載的也很詳細.還有水浴鍋(water-bath),灰浴盤(ash-bath),和改良的爐子,當第十三世紀左右,也是常用的東西.

第一次說過硫酸,硝酸,和王水的就是賈博.他的書中詳述蒸餾明礬(Glauber 用的是綠礬)可得硫酸;用硫酸與硝石反應則得硝酸;加硝酸於滷砂(sal-ammoniac)則得王水.王水能溶解金屬之王,即黃金,故以命名.又王水在中古後半被人當作是大家所要尋求的普遍溶劑,所以更加寶貴.點金時代大家對於蘇達,鍋灰(potash),或炭酸鈉和炭酸鉀,不能辨別,而且同是一個炭酸鉀,用不同方法取得的,例如從植物灰或從酒石取得的,偏當作不同的物質.賈博嘗焚化酒石或海草以分別製取蘇達和鍋灰,用其取得之酸和其取得之鹽基,使生種種反應,賈博就發現許多鹽類.硝酸銀,氯化第二汞,硫酸第一鐵,氯化錏,硼砂等,似乎阿拉伯人都製取過或都用過.賈博知道許多金屬氧化物和硫化物,又知道金屬與汞相合變成汞膏.

25. 點金術上最早的紀載——點金術從那一年和那一個地方起的,現在無從斷定,但相傳埃及有黑密司(Hermes)者,乃化學或點金術之鼻祖.有許多書籍據說是黑密司做的.要知埃及究竟有沒有此人,很是疑問.有的說黑密司係指希臘或埃及之某神,掌學術智慧;有的說他是巴比倫人,但住在

埃及; Magnus (第十三世紀人) 又說亞力山大嘗發現黑密司墓中許多寶藏.然則黑氏或者是紀元前很久的人,後來他才得個 Trismagistus 的徽號,即"三倍最大"的意思.總之黑密司有非常偉大而且長久的影響,一般點金家無不崇拜他的.他們稱點金術為"hermatic art"或"hermatics". 又古時封閉一物後,每附黑密司記號於其上,因此"hermatically sealed"等名詞近世尚沿用之.

且說有一種埃及紙稿(papyrus),用希臘文字寫的,其中關於變尋常金屬為貴重金屬之術,有仔細的指示.然此種惑世之術,或係好事者為之.第三世紀之初,僑居於埃及的希臘學者,熟悉蒸溜,揮發,溶解各手續,其著述中并插有粗疏的圖畫,以表明所用的器具. Zosimus of Panopolis (第三世紀)乃該學者中最早而且最著名的人.他完全承認金屬變換之可能.他所著書籍,大都論達此目的之方法,但多雜以宗教迷信之言,以致難於了解.到了第四世紀,點金術始為惟一之化學.要知中國的點金術,在公元前百餘年已有紀載,最近中西人士且有承認點金術發源於中國者.不過據東方人上古的傳述,似乎點金觀念也曾獨立的發達於印度.

26.點金術的概念和其相關的事實——現在我們的各個金屬,在中古時代的學者看起來,不是原素,而是成分各異的合金.既然如此,金屬變換之說,當然可以成立;因為將其成分或加或減,即能使之變來變去.況且不相似的物質,如水和

土和空氣,在柏列圖和亞力士多德學派,尙且當作可以互相變換,豈有相似的金屬,反而不能互相變換的道理!如果照亞力士多德的說法,每一原素是兩個品性配合而成,那末點金術不但是可有的,大概有的,並且是很自然的事了.所以我們可以說點金術與希臘學者的概念,是不謀而合的,或說點金術是從那概念不知不覺的發達出來的.

在又一方面,有些事實或現象,因爲古人鍊冶學問幼稚,不能眞正了解,於是起了誤會,引爲金屬變換之佐證.例如(I)古時鑑別金屬之法,最要緊的在乎看其顏色.很早的方書中,已經講過某種金屬加入砒化物,則現白色如銀;赤色之銅,加上天然的炭酸鋅(calamine)則現金黃色.(II)照鍊冶之結果從方鉛礦(galena)而實際上可以取銀,從黃鐵礦(iron pyrites),而實際上可以得金.又礦石含有金或銀者,加鉛燒之,所剩無他,只有金或銀.這些結果,古時以爲是鉛鐵和某某礦石變爲金銀之證,而不知其原來已含金,銀在內.(III)古時銅礦中有水滴於鐵器上,看似鐵變爲銅,那知係銅液與鐵相遇則銅析出存積於鐵上的原故.

27. 賈博的磺汞二原素與點金之關係——賈博的書中,對於點金術,頗有一種原理,爲中古時代後半所普遍承認者.他說金屬皆磺和汞所成,二者有各異的純潔程度,並可以各異比例化合之.金屬變換,在乎將這二成分隨便變更.能成實貴金屬者,尤在汞之純潔和固定.至於金屬能無中生有的觀

金,西方點金術家多信之,而假賈博書中不載,所載者有一段如下:——

"說一物質能從不含牠的另一物質生出,是呆話.但因爲金屬皆含硫和汞,儻若有一部份不足,我們可加些,儻若有餘,可減些,若要這事成功,就利用爐燒,昇華,澄濾(decantation),溶解,蒸溜,凝結(結晶),和固定(卽 fixation)諸技術.有力量的藥劑是鹽,礬(vitriol),硼砂,最強的醋酸,和火."

因號稱賈博的書籍,來源不一,所以其中有些對於尋常天然的硫和汞,和金屬中所含的硫和汞,不來分別;有的說牠們是不得一樣的.照第二個說法,金屬中的硫和汞,不過是抽象的品性.汞能使金屬有閃光,有可窩性,可熔性,和金屬的其他性質.硫性可以燃燒;許多金屬在火中發生變化,故硫也存在於金屬中.寶貴金屬不受火的影響者,幾乎完全是汞所成;但這金屬與尋常的汞不同的地方,是尋常的易揮發,而這金屬不能,所以不能者,在含少許的硫.這都是後來的點金術家的特別見解.

再者,汞有三種特點:第一,牠能溶解黃金, Theophrastus 曾經說過.黃金在金屬中本甚難溶解,而汞有此作用,已屬特別;況所得黃金溶液,又可作鍍金等用處嗎!第二,點金家認金屬各有多少的蒸發性,而汞適爲金屬中惟一液體,易於蒸發,其化合物甚且可以揮發.第三,點金家謂賤金先變爲銀,後變爲金;恰好汞爲白色如銀,且有光澤.然則汞爲點金術上重要

之物,本是自然的事.至於硫則不然;其所以當作金屬中一原素者,全根據於想像和假定,而毫無實驗上的基礎或證明,不過有汞則有當在金屬特殊之品性,貴金含之最多,而硫則所以使金屬加熱時有色相之變遷,賤金含之,如上所述而已.

28. 費來丁的汞,硫,和鹽三原素與點金之關係 —— 費來丁 (Basil Valentine) 不但是點金化學家中後來的健將,並且是製藥化學家的先鋒官.他的生平多不可考,但就他的著作看起來,他是十五世紀後半的人,是德國南部一種和尚 (Benedictine monk). 在十七世紀之初 (1602,即他死後百五十餘年), 有人纔將他的重要著作印出;其中有無他人的材料攙進去,或簡直書是這時候的人纔做的,而冒他的名字,現在不得而知.但他是點金家所很崇拜的.不但這些人,連與點金術絕不相干的,也稱贊他;不但當時,現在看起來,無論這個作者究竟是誰,也有可以稱贊的特點.老實說罷,那時皇帝 Maximilian I 看見他的著作,也很高興,就下令要調查著這書的住在那個 Benedictine 僧院.

相傳費來丁著書二十餘種,如"銻的勝車" (Triumphal Car of Antimony),"上古智者的大石" (On the Great Stone of the Ancient Philosophers),"秘鑰之關鍵"(Relation of the Hidden Key),"斷語" (Concluding Words),和其他,就中以第一種為最要.從這書(有英文譯本)我們始有原素銻和其化合物的詳細知識(見後).

且說從賈博到費來丁,中間百餘年或說數百年,大家對於金屬毫無其他學說或主張,費來丁始假定鹽爲金屬成分之一;連汞和硫,共爲三大原素.雖這後來加上的第三原素,永不像其他兩個的重要,但鹽之所以自成一原素者(汞和硫二原素見上),因黃金火燒時不熔,仍是固定的;鹽之特性恰好也是如此.所以點金家以爲黃金必含有"鹽",欲使賤金變爲不蒸發的,必須加"鹽".又點金家常使汞固定,亦須加"鹽"讀者注意,此處所說的"鹽",與尋常食鹽不同,這"鹽"並非實在物質,乃是抽象的,理想的,哲學家的,是一種凝固和耐火的性情,猶之乎所謂哲學家的汞和硫.現在且將這三原素所代表的品性列下:——

金屬中的汞——指光澤,蒸發性,熔解性,可箔性;

硫——指顏色,可燃性,硬度,愛力;

鹽——指凝固性,耐火性,使汞易化合.

29.什麼是智者石(the philosopher's stone)——中古時代,大家相信金屬可有各異的純潔程度,金子也有純有不純,欲純潔之,必加上一種"藥品"("medicine").點金家以爲當賤金正熔的時候,若將"藥品"投入其中,則可使之變爲貴金.這種藥品,有(1)智者石,(2)Magisterium,(3)Elixir,(4)Quintessence,和其他名稱.Magisterium和Elixir又各分大小兩種;大者能使賤金變爲黃金,小者只能使變爲銀.有人又分這種藥品爲三等:初等的雖能使賤金稍變而不耐久;中等的能變一部分

高等的方能使全變成金.至於分量上的比例:有的說一份智者石可使100份金屬變換,有的說可使100,000份,還有說可使1,000,000份變換.十二世紀以前,阿拉伯和希臘作者只說金屬變換是可能的,不說其方法;十二世紀以後,始有智者石和Elixir之說.考智者石,Elixir,或隨便什麼名目,本是理想上的東西,然而許多點金家自以為見過,甚且用過.有人說智者石是紅粉;有人說是黄的;有人說紅,黄,藍,白,綠,任何顏色都有!

且說點金術一名詞,範圍很廣,所惜後來點金家失了廣義只守狹義.但他們對於智者石,仍視為萬能的東西,謂其用處不但可使金屬變換,並能卻病延年!照十四和十五世紀的說法,人有病時,拿極微細的一粒智者石,溶於上等酒精,用銀杯盛着,夜半時服之,可有奇效.但服後病能就好與否,要看病的輕重和病人的年紀等等.欲養生者,每於春季之始,重新服這個藥品.這還不算完畢,點金家甚至相信智者石的用處可以增長人之聰明,促進人之道德,和轉移人之運氣!他們以為智者石能純潔人身和人心,猶之乎其能純潔金屬.此處讀者最當注意的就是:西洋點金術與中國道家或方士所說的"內丹","外丹"的道理完全一致![1]

30.智者石的製法——十二世紀以前,學者只說金屬變換之可能,而不說其方法,十三世紀以後,大家重視方法,智者石之說,因之出現;這是後人不及前人聰明的地方.上文說過

[1] 參閱曹元宇:"中國古代金丹家的設備和方法"(科學,第十七卷第一期).

智者石是理想的東西,實際上既無存在之可言,自然講不到牠的製法.即使牠實際上曾經存在,並且有了製法,眞正會製的能有幾人!會製的又誰肯說實話!因爲點金術所以寶貴者,正在令人莫名其妙,如果其製法一聲道破,勢必黃金等於糞土,反而一錢不值啦!有時點金家著書立說,或傳授信徒,固然不得不說到製法,然說的總是不實不盡.

雖然,智者石確是一般人不惜耗費無量的腦力和手力,犧牲無數的生命和時間,而必欲得而甘心的東西.其結果無論是眞是假,不能說牠沒有製法.可是當日的實在材料和手續,現在無從詳考,且也不必詳考,不過要於不求甚解之中,將這重大內幕揭穿,不得不概括的簡明的爲讀者一述其製法.

較晚點金家相信智者石須用金屬製成.他們用的是金,銀,汞三者,然不是三金屬自己,而是其化合物,氯化金 ($AuCl_3$),硝酸銀 ($AgNO_3$),和氯化第二汞 ($HgCl_2$).那末智者石的製法,從頭到尾,可分爲以下三步.

I. 製備材料——先子細使金和銀越純潔越好,所用法子與現在冶金上所用的相似.既得純金和純銀,再使之溶解.溶解方法在點金家最守秘密;大概溶金的是王水,溶銀的是硝酸.有了金液和銀液,再加上溶汞於王水或溶氧化高汞於鹽酸所得的蝕性昇華物 ($HgCl_2$),於是製成金,銀,汞三者之混合材料.

II. 智者蛋中的泡製 (decoction in the philosopher's egg)

——將製成的材料,放在"智者蛋",即一種緊閉之玻器中,緊密封閉之,再一齊放在名叫 athanor 的特製爐子上,漸漸作長時間的加熱,有時一連幾個月才算了事.這是模仿金屬礦物在地下的生成或泡製.蛋中物體的顏色,點金家非常注意;其初混合物是雜色,加熱後順着次序漸變黑色,灰色,白色,綠色,黃色,等等,最後紅色.白色和紅色兩步驟,尤其要緊.及變紅色,火候恰到好處,於是將剩下來的紅粉取出.

III.固定或發酵——此步係為增加紅粉的力量起見.法用少量真金,先熔於坩堝,次撒少許紅粉於其中,熱之;再撒紅粉,再熱之.及相當紅粉被真金吸收後,得類似紅鉛的塊子.

有了以上三步,智者石可算完全製成.第四步即當賤金正熔時,加少許此物於其中.照他們的說法,如此即可變賤金為黃金了!

31.點金家的符號(symbolism)——中古點金之書,連篇累牘,不可勝舉,我們如果去試讀之,無不大失所望,因為點金家故意隱秘其術的原故.他們利用種種符號,圖畫,或謎語,以表示重要的物質,器具,顏色,和手續.他們共有數百暗號,而尤以用各異的鳥獸,和字母的變化為最多.例如關於化學手續:上飛之鳥表示昇華,下飛之鳥表示沉澱;蒸溜則用二鳥,揮發則用三鳥;獅吞日月,常用以表示金或銀溶於一溶劑;新生胎兒,常用以表示製取智者石手續的完全.關於四原素,七金屬,和各種顏色,他們的符號是:

水＝海,海豚(Dolphin),或婦人

火＝龍

土＝人或獅

空氣＝鳥

黑＝鴉,土星,或鉛

白＝鵝,月,或銀

紅＝火鸞(Phenix),金星,或銅

虹色＝孔雀,火星,或鐵

金＝日

銀＝月

汞＝行星汞

銅＝金星(Venus)

鐵＝火星(Mars)

錫＝木星(Jupiter)

鉛＝土星(Saturn)

其用字母變化的地方,大概可分為五種:——

(1) 用幾個字中每個的第一字母拼成一字;

(2) 倒排法;

(3) 不依次序的亂排法;

(4) 亂排而又加入不相干的字母;

(5) 用二十六字母次序中後邊的一個代表恰好前邊的一個.

此外點金家還常用寓言述說事實.以上各種的例子,不及備舉,單舉第一種的:明明要說 vitriol 一個字,然偏寫作"visita interiora terræ, rectificanto invenies occultum lapidem" 七個字;因為這七個字的第一字母可拼成 vitriol 的原故.

總而言之,這些不倫不類的暗號,和五花八門的排法,在我們看起來,不是太無意識,就是太嫌費解.然如果一種符號必有一定不變的意義,尚覺差強人意,所最壞的是符號的意

義各處幷不一致.要知點金術所以風靡一世者,正在其不可捉摸,令人不知其葫蘆裏賣的是什麼藥!

32.點金術與宗教的關係——從第八世紀,羅馬政權操於教皇之手,至十六世紀之初(1518)盧梭(Martin Luther)提倡宗教革命(Reformation),各國漸漸實施起來,中間七八百年的長時間,乃歐洲宗教勢力極盛時代,那知也就是點金術極盛時代.你看那最早最著名的點金家不是阿拉伯的賈博嗎!他不是第八世紀的人物嗎!你看從十六世紀起首以後,點金術雖然尚有百餘年的命運不絕於世,他不是已經讓位給製藥化學嗎!大概點金這個迷信,與宗教那個迷信,譬如兩個長壽一千多年的人,不但他們中年晚年是同安樂共患難的,連他們初出世的時候,簡直是雙生小兒一般.讀者想必記得化學是個"黑技術"("black art"),其誕生的地方端在埃及的廟宇.誠然,許多主教(bishops)和牧師自已都是點金家.他們的試驗室,自然是其教堂的附屬物.羅馬教皇約翰第二十二(Pope John XXII),甚且在其皇宮中設一試驗室.不過我們不能說宗教始終一致的永爲點金術之護符;有時教皇卻也禁止過點金術的練習.要知這畢竟是很希罕的事情.在又一方面,Magnus, Bacon, Basil Valentine 和其他點金家,或身爲大宗教家,或於其著作中帶有多少的鬼神氣味,甚且教我們於每一化學處理時,必先禱告一番.這與抱朴子金丹篇中所說的"合丹當於名山之中……"等花樣完全相似.

讀者注意:中國的點金術恰好與西洋的遙遙相對,爲的是前者也與宗教結成不解之緣!此處宗教自然係指道教.歷來中國相信點金術者雖然不必都是道家,可是自漢末道家正式成立以後,"金丹"之說遂有所依據或附會,一天盛似一天;至今道家又稱爲煉士或方士.這都可暗示中國的點金術與道教的淵源.

33.點金術與帝王的關係——中古後半,歐洲各國的許多皇帝,與點金術頗有密切關係.英國的亨利第六 (Henry VI) 和愛德華第四 (Edward IV),法國的查爾斯第七和第九 (Charles VII and IX),丹麥的克利司宜第四 (Christian IV),瑞典的查爾斯第十二(Charles XII),普魯士的福利得力克第一和第二(Frederic I & II),都是點金術的信徒.德國皇族之崇拜點金術,尤其利害,皇帝 Rudolph II 的綽號就是 "The Hermes of Germany". 他自己有個設備很好的試驗室,在其宮中. Leopold I, Ferdinand III, 以及 the Elector Augustut of Saxony, the Elector John George of Brandenbury,都予點金術以保護.德國又有 Hermetic Society, 以助其發展.

查他們的心理,其眞正有了特別嗜好,迷信點金是可能,當作學術去研究的,固然不能說其中一個都沒有.但多半可是揮霍無度,欲壑難塡,於是奇想天開,以爲要使國家金錢取之不盡,用之不竭,沒有比用點金術更好的了.姑舉兩個例子:在英國雖說亨利第六以前的王,嘗訂出法律來禁止點金術,

他對於這術,卻特別保護;其結果就是假金幣流於鄰國!在法國呢!法王查爾斯第七,正與英國打仗,也就甘心做點金家的奴隸,奉智者石爲財神.可是假金的製造如此之多,其流弊還得了麼!

所以當此時代,點金術有時雖大受政府的獎勵,有時亦大受其干涉.十五世紀時,英國國會通過一條律令,說"自今以後,無論何人,不准製造金銀,或用此種製造技藝;違者以大逆不道論."還有一層,有時帝王或太子等將點金家召去,要求其當面做試驗,一聲試驗失敗,可就性命不保!因爲這個原故,後來帝王纔有不相信點金家的,點金家也有不敢相信帝王的.

34. 十三世紀的點金家——點金術既從埃及,阿拉伯,輸入法,德,意等國,漸漸興盛起來,到了十三世紀,雖著名學者,也都研究牠.因十二和十三世紀的點金家,往往自命爲"哲學家"(philosophers),故有"哲學家之石"(即智者石),"哲學家之蛋"等名目.他們以研究當世一切學術爲職志.其研究範圍,殊不限於化學,然他們對於化學,無不涉獵.不過當時(十三世紀)點金家之最著名者,當推 Magnus, Villanovanus, Bacon, 和 Lully 四人.以下請爲讀者一一介紹.

Magnus(1193或1206—1282)——Albertus Magnus 德國人,又叫 Albert Groot, 他眞正名字是 Albert von Bollstadt, 乃所謂 Universal Doctor. 他嘗做 monk, friar, 和 bishop; 他嘗遞昇

華蒸溜等手續,及所用 aludels, alembics, water-baths, cupels 等器具;嘗詳論當時所知的各種物質,例如苛性鹼,礬,紅鉛,砒,酒石精 (cream of tartar) 和其他的性情和取法.辰砂 (cinnabar) 雖知道已早,他始說明可用昇華法取得.他相信金屬乃汞與硫所成.

Annoldus Villanovanus (1235--1312)——法國人,乃著名醫生,著有點金書.他,和其同時人一樣,相信金液為最完全的藥品,並認道 "aurum potable, i. e., drinkable gold," 是 Elixir Vitæ 的必要成分.他說虔誠禱告,可助化學的成功!

Roger Bacon (1214—84)——Roger Bacon 乃英國第一個點金家,嘗學於牛津 (Oxford) 和巴黎,做過 Friar, 長於天算和光學,他的化學著作,共十幾種,有十八本是點金書.他被控為巫術惑衆,並坐此罪名下獄.他著有論文以自辯護,其中力駁幻術(magic);以為我們所認為奇怪者,乃由於天然科學知識之缺乏.他於實習化學上雖無什麼貢獻,然他是實驗科學家的先導.那知他對於點金術如此篤信,至承認一份智者石可使百萬倍的賤金變換成金,好不奇怪!他說:——

"試看金子的品性,則見其有黃色,甚重,有一定的比重,在一定限度中可以鎚薄或引長.假使有人能明白程式,並知用如何必要手續方可任意製得黃色,大比重,引長性等,又假使能知如何可得這些品性至於各異程度,他可用必要方劑配合這些品性於某某物體,其結果即將某某物體變換成金了."

Roger Bacon 因燈在閉器中必滅,證明空氣為燃燒所必需.他嘗於旅行中從阿拉伯人得知中國火藥的配法,並介紹於英國.及其死後約四十年(1323),英人始用火藥於戰事.

讀者切記,Roger Bacon 與 Francis Bacon (1561—1626)是很不同道的兩個英國人.前者是個點金家和科學家,後者是個大文學家和大哲學家,尤其是歸納的和實用的哲學家,前者比較的早三百多年,而後者的名譽大得多.不過前者主張用科學方法做試驗,以研究一切自然現象,這與後者的哲學恰好符合.

Lully(1235—1315)——Raymond Lully 或寫作 Raymondus Lullius, 又叫 Raimon Lull. 關於他的歷史,尋常講的多不可靠.大概他是西班牙人,而為 Roger Bacon 的弟子.相傳一女子胸部患癰瘤 (cancer),他因為要給她治病,故極力學化學.他極其相信智者石,甚至大聲疾呼的談道:"儻若海是汞做成的,我將使之變為黃金."有人說英王愛德華第一嘗請他點金以供造幣廠中之用,其實當時金幣,近人分析起來,並無假金在內.

35. 十三世紀後點金術的命運——十四世紀和十五世紀上半,並無很著名的點金家.讀者不要誤會,這話不是說點金術從此廢去,牠的壽命還長得很呢!當這個時期,牠的運氣還好得很呢!因為英法等國政府,正是都要借重牠,所以牠反而特別盛行.用合金製造的鈔幣現有黃白色者,十八世紀以

前,都以爲是點金術的作用.

許多製藥化學家,同時也是篤信點金之人,例如 Basil Valentine, Paracelsus, 和 Helmont. 有人說 Paracelsus 和 Helmont 各曾得了智者石,並曾親自使賤金變爲貴金. Libavius 認點金術爲已成功的事實. 只有最後的製藥化學家 Tachenius, 纔疑點金術爲不可靠.

進而言之,點金之說旣深印於人人腦中,雖當燃素時代之初,尙無公然反對之者.Boyle 和其同時的 Glauber, Homberg, Kunkel, Stahl, 和 Boarhaave 都深信金屬可以彼此變換.所以然者,在乎當時對於金屬的成分,尙無明確的知識. Boarhaave 是最後贊成點金術的人. Stahl 晚年對之始有懷疑. 自此以後,化學家都不相信點金術了,然而局外的人覺悟很慢.故十八世紀時,僞造的金銀尤盛;到了許多騙術被人發現,點金術的命運,才算告終.

36. 點金時代實際上的化學——點金時代,幾乎與中古時代相終始,共有一千幾百年.當時化學全部的進步很少.理論一方面,因爲有了迷信,甚且退化.然在實際一方面,畢竟有此長時間的經過,有多少自然的發達,以下將分頭述之.

I. 器具——就積極方面而言,近世所用的化學器具,較中古時代的,不知改良過幾百次,精細了幾百倍.在消極方面,中古與近世所用的化學手續,卻是大同小異.阿拉伯人,對於此等手續和器具,以前已經說過.後來點金家所用的,大半也

是這些東西所特別者,因為他們要模仿天然程序,故所用物品較多,所需時間較久.點金家的重要器具,莫如爐子,所謂 athanor 者,乃一種特別爐子,要使液體在某溫度之下,作長時間的加熱時用之.所謂智者蛋者,乃一完全封閉之玻瓶,略似近世的 bomb calorimeter,與此爐並用.因智者蛋中的蒸氣完全出不來,炸裂危險,時所不免.此外有所謂 alembic 和 aludel,都是用以接受蒸氣或揮發物之器具,中古時代常用之.

II.金屬及其化合物——冶金學當點金時代沒有進步,但以下事實,不可不知.

金——從礦物中提金,仍用古時灰吹法.這法子 Geber 說的甚詳;他知道加硝可使手續快些;又知用此法可將銅和錫與金分開,而銀則不能.十四至十八世紀,用合金製造的假金,非常的多.金的化合物知道的有氯化金($AuCl_3$),即金的溶液.

銀——銀本得之於西班牙.提取之法,仍與 Pliny 時所用的一樣,即加鉛使之同溶.銀的化合物知道的有 AgCl(?)和 $AgNO_3$.

金和銀分離法——直到很晚時期,金銀分離法,還是用上古的 cementation process.硝酸的溼法(wet process) Magnus 雖已知道,Agricola 纔熟悉而實在用之.至於測定貴金的量一件事,大家注意很早;精細天平,也有人用過.

汞——西班牙有天然的汞,因辰砂(cinnabar)有紅色,致

與鉛丹 (minium Pb_3O_4) 相混.汞是這時代重要之物,曾有大宗製造.Basil Valentine 說汞的製法,可用 sublimate 和 caustic lime 蒸溜而得.他又述使汞純潔之法,有的假賈博也說過.汞多用於包金 (gilding) 和提取金銀.汞化合物,知道的有氯化高汞,硫化高汞,和其他.

銅,鐵,錫,鉛——關於這四個金屬,無特點可言.不過 Basil Valentine 說使藍礬沉澱可以得銅.

鋅,鉍,鈷——三者的礦物, Basil Valentine 都說過.但鉍和鈷尚未用於工業.直至 Paracelsus 時,鋅纔被承認爲一個原素;古時除製合金外,不知其用處.

銻❶——在 Basil Valentine 以前,雖然銻已用於合金以製造鏡,鐘,和印字模型(printer's type),然這原素和其化合物,當十五世紀時,占一特別位置者,全是 Basil Valentine 一手的功勞.有一奇怪故事,說:有人無意中將些銻丟在僧院——Basil Valentine 當和尚的所在.院中的猪貪吃牠,並且吃後漸漸胖大起來.Basil Valentine 想到銻旣有益於猪,當亦有益於人,因給銻於某僧人吃.那知這回的結果幾乎致命!所以這個金屬叫作 Antimony, 取反對僧人 (anti-monk) 的意思.但 Basil Valentine 是德國人,銻在德文是 Spiessglanz, 則以上故事,似乎不通;讀者當作笑話就得了.

---

❶ 有種冶金叢書每一金屬自成一本,大概皆專門名家所作,中有一本是王寵佑用英文著的就叫作"銻".

Basil Valentine 說用銻的天然硫礦與鐵同溶,可將銻提出;他還詳述製取三氯化銻 (butter of antimony, $SbCl_3$),鹽基性氯化銻 (powder of Algaroth, SbOCl),和銻酸鉀 (potassium antimonate)的方法;他也知道非結晶的 (amorphous) 硫化銻和 $Sb_2S_3 + Sb_2S_5$ 的混合物;他認銻自己和其化合物都可當藥吃.雖然,銻的各化合物的成分,他所知者,不過硫化物而已.

別的金屬——此外別的金屬,當時尚未發現,不過其鹽類則多常用者.例如 NaCl, KNO_3, NH_4Cl 等等,此處不及備舉.

III.非金屬和其化合物——除硫外,非金屬當點金時代,多未知道.老實說罷,中古時代所知道的物質,有些不過僅知其名,從未加以研究.況且十六世紀前,氣體一名詞尚未出世,點金家那裏能夢見什麼氫氣,氧氣,氮氣等等呢!至於化合氣體,更不消說了.

硫——第八世紀以後,硫即變成重要原素.硫化礦物,當時知道的也有些,例如硫化汞,硫化銻,硫化砒等.點金家認硫爲金屬中一個成分,大約也因爲許多金屬礦含硫的原故.

炭——鑽石,石墨,和木炭三者的關係,點金家尚不知道.上古所以寶貴鑽石者,多半因其希罕,不必因其好看——鑽石不加琢磨,無甚光澤,而十五世紀前,尚不知道琢磨的法子.點金家只知石墨能使紙有黑痕,只知木炭有不溶的特性,而不知其化學上的性質.一氧化炭和二氧化炭 (CO 和 CO_2) 都

尙未發現,有機化學自然更說不到.

砒——砒是十三世紀取得的. Magnus 說一分 orpiment 和三分 soap 同溶則得砒.砒能使銅變白色如銀.這個事實與金屬變換上有些影響.砒的化合物,As_2S_2,今名雌黃(realgar)❶,古名 sandarach; As_2S_3 今名雄黃 (orpiment),古名 arsenicon.二者中古多用之.又 As_2O_3 古名 white arsenic.

37.點金時期的化學工業——點金時代的一般工業,沒有多大進步,惟關於陶業者,有兩件事可以注意:(1)陶器上所用的泑子,普通都含錫和鉛.(2)玻璃上的顏色,以前係當玻璃正熔時,加入金屬氧化物得的;在此時代,則知用色填於已成玻片上,再稍燒之.關於染料者,有三件事可以注意:(1)阿拉伯人介紹 Kermes dye (cochineal)於歐洲.(2) Orchilla 染料,羅馬人雖已知道,十三世紀才從東方輸入歐洲.(3)藍色染料,以前係從菘藍樹(woad)得來,此時代漸用靛藍(indigo)代替.至於定色劑,仍沿上古方法,普遍的都用礬,有大宗製的.

❶ 日本書中 orpiment 是雌黃, realgar 是雄黃,與中文名詞恰好相反,大概係從中文轉譯之誤.

第三章　製藥時期

38. 費來丁 (Valentine) 和裴雷蹇耳酒 (Paracelsus) 以前和以後的醫藥學——原來點金術的範圍很廣,不但可使金屬變換,並可治人疾病,養人心性.然一般點金家每將廣義失掉,偏重狹義,致使中古時代一千餘年間,化學的範圍有了限度,化學的進步橫生魔障,這是學術界一件很可痛惜的事.講到醫藥,我們現在知道藥品固含有生理關係,然勢必根本上先有化學作用.很早的時候,藥品完全以植物為來源.阿拉伯人能用蒸溜法取得蒸溜水,揮發油,和酒精,可作配藥之用.歐洲十五世紀以前所用的藥方,從阿拉伯人得來,多是世世相傳的法子.當時醫生所奉為衣鉢者,不外 Galen 和 Avicenna 二人. Galen 或 Claudius Galenus (130—201) 是紀元後第二世紀的羅馬醫生.他只講藥性,不講化性;而所謂藥性者,也不過沿用亞力士多德的水,火,土,空氣四原素的說法. Avicenna (980--1036)是第十世紀左右人,阿拉伯醫生;十六歲時卽以能醫馳名,著有"Canon of Medicine".十五世紀以前,此書乃歐洲醫學教科書.費來丁和裴雷蹇耳酒始先後——後者尤其有力——一面反對 Galen 一派醫生,攻擊世傳的藥方,一面主張化學的最大作用,不在點金而在製藥,並喚起醫學家,化學家,並一般人注意於化學藥品和化學知識之重要.自此以後

大家纔知道研究化學的反應和製取化學各物質;化學家不再耗精力去尋那無何有鄉的智者石,而以提取化學藥品爲職志, Agricola, Libavius, 和 Glauber 尤其如此.於是各種丁幾(tinctures),提料(extracts),和精質(essences),遂大用於醫藥.故從一千五百年左右,化學史上乃有一次的革命,化學乃不知不覺的猛然進步.

費來丁既倡汞,硫,鹽三原素之說,裴雷塞耳酒和之,並推廣其說,以爲此三原素者,不但是礦物所由成,也是動植所同具,不但是金屬的根源,也是人身的必要.人之所以疾病者,乃三者多寡狀況等等不得其適合之度所致;欲補救之,非用從化學方法製造的藥品不可.故化學知識,他認爲非常要緊,凡習醫的人,一定不可不習化學.費來丁和裴雷塞耳酒都反對 Galen 四原素各爲寒熱燥濕中二品性的觀念,而裴氏尤甚.他說每一原素,可包含所有品性在內,例如我們可有乾的水和冷的火.費來丁所著"銻的勝車"中,有許多製銻之術.他說毒(poison)之一字,只有相對的而無絕對的意義.他說銻對於點金和治病都是重要的東西;銻自己連其化合物,他都用作內服的藥.後來雖因有秘製銻藥的流弊,歐洲政府有禁止用銻的,然銻的用處,卻更昭著.裴雷塞耳酒之敢用毒劑,似乎猶過於費來丁.

39. 醫藥化學家的領袖裴雷塞耳酒 (Paracelsus 1493—1541)——費來丁和裴雷塞耳酒同爲醫藥化學家的領袖;以

時代論,前者比較的稍早,然以勢力論,後者卻更大的多.除前者的生平已經講過外,此處單講後者.瑞氏瑞士人,其歷史有點奇怪.他的名字,完全寫出來,是 Philippus Aureolus Theophrastus Paracelsus Bombastus von Hohenheim.他是十六世紀中名譽最盛的一個人物.他生於一村,離 Zürish 不遠.他父親曾教他醫藥學和點金術.他先在 Basle 大學讀書,不久就到處游行,不但歐洲各國,亞非兩洲也曾到過.1526 Basle 的長官請他在大學為醫藥教授.當他第一次上講堂時,他就將當時所最崇拜最信仰之 Galen 和 Avicenna 二人的醫書,公然燒掉!二年後他因爭薪去職,又過他的游行生活.他說他發現了 the Elixir Vitae, 可使人長生;但他自己纔四十八歲,竟因得病發熱而死了!

他的功勞,在乎從點金勢力之下提倡解放,為化學開一新紀元.他的名譽,在乎他大聲疾呼的痛罵當時的醫生,推翻當時的醫學.他自命為醫學大家,恰好一半靠着運氣好,一半靠着膽子大,他竟用些毒劑,治好些病;其實他並不懂得科學的性質,也不曾自做化學的研究,或有什麼發現.他的醫學,乃從知識淺陋的人學來,但格外膽大.他說最利害的東西,可變為最有功效的藥品.不但汞和銻,他並用鉛,鐵,藍礬,鴉片,和砒(外用)來治病.但他又迷信多神之說,以為五臟各有神主之.病能治好不能,視乎神意,而藥品則必用化學方法去製.當時研究的普遍溶劑,他起首叫作 alcahest.

40. 其他製藥化學家——製藥化學家,雖多江湖或迷信一派,然而真能自覺,極力改進,或在醫學方面有正當的觀念,或在化學方面有偉大的貢獻者,也有幾位,以下可簡單介紹

Van Helmont (1577—1644)——比國人,生於貴族,產業很富,他偏棄而不要,專心求學,以醫爲業,對於 Paracelsus 只有一部份的相信.他辨認胃汁中有酸,膽汁中有鹽基.他說人胃中酸質太多以致膽汁不夠與牠中和,就要生病,想調治之,須用鹽基性鹽;反之,膽汁太多,則用酸性鹽.關於化學原理,當時仍相信亞力士多德的四原素和裴雷塞耳洒的三原素之說,惟 Helmont 主張原素只有一個,就是水.他的理由是萬物皆生於水.例如(1)有機物燃燒時往往有水發生;(2)魚類依水爲生;(3)他的古怪試驗:他嘗栽嫩柳一枝於大盆土中.先將所用之土乾燥秤之(200磅),所用柳枝也先秤過(5磅);栽了以後,不用肥料,不讓灰塵等進去,只是每天用極純潔之水澆之.如此過了五年,然後將柳取出,再使土乾燥,再將柳和乾燥之土分別秤之.因土之重量實際上沒有增減(只少了二兩),而柳則長成大樹,重的多了(169磅零3兩);他於是下個結論,說這柳的枝葉根幹(164磅)都是用水組成的! Helmont 又相信點金之說;其主要目的,尤在發現 alcahest. Glauber 也要去找這個.但最奇怪的,他們竟沒想到找出 alcahest 時,如何將牠保存起來.因爲旣是普遍溶劑,牠將溶解盛牠的器皿,勢必爭一經找出,仍然立刻失掉!

雖然, Helmont 對於科學的貢獻不少.他提議用天平試驗之必要,和用冰點沸點爲寒暑表之標準.他信藍礬液中溶鐵所析出之銅原存在於液中.他用試驗察知水玻璃 (water glass)中含有矽石(silica),當前者用酸分解時,後者仍然析出.還有最足紀念者,他在水積化學尚未出世以前,居然發現了炭酸氣.原來一直到 Helmont 時代,莫說氣體與氣體,連氣體與蒸氣,也無分別.更進一層講,氣體(gas)一名詞,簡直尚未出現呢! Helmont 纔將這個名詞介紹給我們.他說蒸氣與氣體之別,在乎前者較後者易於凝結.他又將他用各異方法發現的炭酸氣叫作 gas sylvestre; 阿莫尼亞,他叫 gas pinque.

Libavius(1540—1616)——德國人,他做過 Leyden 大學的化學教授.因爲他的提倡之力,歐洲第一個化學試驗室就是設在那裏.他對於 Paracelsus 持平允的批評態度.他所著化學書籍,詳於事實,一時用爲教科.他的工作,大半是製造藥品.四氯化錫($SnCl_4$)是他發現的,故有"fuming liquor of Libavius"之稱.他證明從白礬或綠礬所得之酸,和用硝和硫燃燒所得者同是硫酸.

Sylvius(1614—1672)——荷蘭人(?),生於 Hanau, 當時醫學大家.他將 Paracelsus 或 Helmont 攙入醫學的迷信一概除去.他視動物身體中各生活手續 (vital process),無非化學的.他認呼吸和燃燒爲類似的現象.他辨動脈血和靜脈血.前者現紅色,他說因有氧氣吸入.他嘗大用銻和汞等毒劑爲藥料.

他的學生 Tachenius, 首先下鹽之定義爲酸和鹽基相合.

41. 製藥時代的實驗家——製藥時代有冶金家,陶業家,和工業家各一位,以下可分別略述之.

Agricola (1490—1555) —— Georg Agricola 德國人,先習醫學,後因久住在 Bohemia 山裏,對於礦石等事物,特別有興趣,故專門研究冶金和礦物學.他著有 Dere Metallica, Libri XII, 其中備述鍊銅 (smelting of copper) 和從含銀的銅礦使銀復原法 (recovery of silver), 又說如何可以提汞,如何鹽和醋處理可使汞潔,如何用汞合法 (amalgamation) 可以提金,和如何使汞復原.其餘如鐵,錫,鉛,銻,和鉍的鍊冶法,他各曾論及.他的工作,在十六世紀時最爲重要.

Palissy (十六世紀) —— Palissy 法國人(?), 乃十六世紀的陶業家.他其初不過一個平常陶匠,沒受過高等教育,然以多年的專門勤苦,竟得最後的成功.他只信試驗的結果;若非經過試驗或自己的觀察,雖大人物的話,他都不相信.他著有陶業之藝術 (L'Art de Terre); 對於礦物學和農學,也各有研究.

Glauber (1604—1668) —— Johann Rudolph Glauber 乃德國很早的工業家,生於 Bavaria. 他的懇切愛國心從其所著"德國的幸福" ("Deutschland's Wohlfarth") 可以見之.他說凡德國所買的外國貨物,其原料係德國出產者,德國應自製造之,並販運出口賣於外人.他嘗用食鹽與礬蒸溜得鹽酸,名爲

"muriatic" acid(muria 之意義卽海);用硝與礬蒸溜得硝酸;又用綠礬自己蒸溜得硫酸.他利用其取得之鹽酸溶解金屬,得氯化鐵,汞,銻,和金,可作藥品之用.他又取得爆炸酸金(fulminating gold),結晶硫酸鈉($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$),是他發現的,這個常用的瀉藥,是他介紹給醫生的,所以這樣東西就叫作"Glauber's salt".

42. 製藥時代實際上的化學——製藥時代,不過像煉金時代十分之一的那麼長久,我們自然不指望實際上的化學在這個時代有多大的進步.姑且分作三段講.

I. 金屬和非金屬原素——冶金學——用硝酸分離金銀法,當十五世紀之末,首先在 Venice 大宗用之.汞合法(amalgamation process),當十六世紀時首先用於墨西哥,十八世紀之末始介紹於歐洲. Puddling 造鋼法,是 Agricola 首先說明的,當時認鋼爲純潔原素.在十六世紀時,錫常用以鍍鐵(for tinning iron),但其化合物,實際上不知道,直至 Labavius 纔發現四氯化錫.鋅和鉍的性質,製藥家漸漸明白,但仍常與銻相混.

中古時代,金屬中惟一原素的發現是銻,非金屬中是燐,而燐之發現歷史,又恰恰有點奇怪,好像與銻之發現歷史遙遙相應似的!原來 Baldwin (1600—1682) 嘗用硝酸處理白堊(chalk),得硝酸鈣.此物易吸收水氣,但強熱之則得無水硝酸鈣.因無水硝酸鈣能在暗處發光,故名爲"phosphorus".稍

遲與正原素燐,纔被 Brandt 於無意中發現,其法係用蒸發過之尿即濃尿液與沙相和蒸溜即得,但其結果是 Kunckel 首先於 1678 年發表的.其初 Kunckel 一再設計想知道 Baldwin 和 Brandt 的發現,但他們誰也不肯告訴他.他不得已,乃親自去做試驗,後來居然也從尿取得原素燐.所以 Brandt 和 Kunckel 二人,都是燐的發現者.

11. 無機化合物 —— 關於各礦物酸的製法, Geber 和 Glauber 都有貢獻,以前已經講過. Glauber 又說從硝和 white arsenic 可製取發烟硝酸. Libavius 又證明從(1)白礬,(2)綠礬,(3)硫和硝酸,所得之酸都是硫酸.利用鹽酸,硝酸,或硫酸與(a)金屬(b)鹽類和(c)有機物反應,可得各種化合物,有些為以前所不知或未如此取得的.又從此等反應,則產物之成分,往往可推測而知,不過在製藥時代此種知識尚在胚胎期中.各金屬氯化物以前是用金屬與昇華汞同熱而得,故假定其中含汞. Glauber 等反對此說,因這些產物,他從他所製取的鹽酸也可取得.

氯化銨和炭酸銨二者,知道的都很早.在上古或中古的時代,氯化銨似乎是從亞洲或非洲介紹到歐洲的,而其製造地尤以上埃及 (Upper Egypt) 之神廟 Temple of Jupiter Ammon 為最著名.在此廟中,駝糞用作燃料,氯化銨乃其昇華物.其初氯化銨叫作 sal-armonicum,後來改作 sal-ammonicum,大概都是就那神廟命名.不過 sal-ammonicum 本來又用以

表示氯化鈉和炭酸鈉,可見當時不知牠們與氯化錏的辨別 Geber 說氯化錏可從尿和食鹽取得.包宜爾(Boyle)以後,氯化錏又從動物身上各廢物,如角,骨等,用乾蒸溜法得來(先得炭酸錏,加鹽酸中和,則變成氯化錏).因爲這個來源,所以從氯化錏放出之阿莫尼亞,叫作"鹿角精"("spirits of hartshorn").

III. 有機化合物——在製藥時代,實際上有機物用的漸多,而實在的知識,仍然有限.鉛糖和鹽基性醋酸鉛,當時用爲藥品.雖然酒石酸自己是後來纔發現的,吐酒石(tartar emetic)乃用三氧化銻和酒石精(cream of tartar)同燒而得,十六世紀用爲貴重之藥.琥珀酸(succinic acid)和安息酸(benzoic acid),當時已知道了.有些果酸雖未發現,多少總也有人曉得.至於酒精一名詞,十六世紀時始用之;但第八世紀時已經取過.以脫(ether)在製藥時代,雖有人從酒精和硫酸反應發覺之,可惜全未喚起當世的注意.還有"Dippel's animal oil",乃 Dippel 用骨使受破壞蒸溜而得,有惡臭.黃血鹽(Prussian blue)乃道位(?)將血與苛性鉀先燒成灰,再加綠礬而得.這兩樣可算這時期特別的發現.

此處可以順便說一聲,製藥化學家對於動物身體上的產物,如乳質,血液,和排泄物之例,在這個時代,考察的很多.

43. 製藥時期的化學工業——製藥時期的化學工業可以特別注意者要算陶業染料和造酒.當時陶業所以大有進

步者，Palissy（見上）勤苦之力居多，他能固定磁釉(enamel)於陶器上，在 Fayance 陶器上尤其特別。當十六世紀時，意大利 Venice 的工場所製，現在仍頗重視。又 1640 年，有人著"玻璃之工業"（"De Arte Vitraria"）一書，其傳播之功不小。但此時最要的發現，是鈷藍玻璃，後來叫做花紺青(smalt)。

關於染料一方面，此時美洲既然發現，東印度與西方也有海洋上之交通，其結果是靛藍和胭脂蟲(cochineal)輸入歐洲者更多。定色劑則錫液，鐵液，礬液等都用。1540 有人著染色教科書。Glauber 在染色上也有貢獻。

因為製藥時代，蒸溜器具大加改良，故造酒這個新工業遂應運而生。當時所造的，多係撥蘭第酒(brandy)。此酒初只用於醫藥，後來漸用為飲料。

第四章　燃素時期

44. 1630 伍萊(Rey)對於鍛燒加重的解釋——尋常大家總以爲在燃素時期的中期,或說1770以前,實驗一方面的化學,除卜拉克(Black)的工作外,都是定性的,而非定量的;在理論一方面,關於燃燒等現象,並不知有空氣的關係.其實金屬燃燒後分量加重的事實,Geber的時候,已經知道,至十六和十七世紀時,這種觀察,尤多而可信.例如Lemery的Conrs de Chymie (1675)中,說錫和其他金屬燒後加重許多.但其中實在分量,却未載明;嚴格講起來,尚不算是定量的.有個定量上很好事實,是1607年法國醫生Jean Rey告訴我們的.他說有位Bergerac的配藥師名叫Brun的,

> "嘗用二磅六兩上等英國錫,放於鐵器中,在通風爐上強熱六小時,不斷攪之,但不加任何物於其中,他居然得了二磅十三兩白色爐灰;他詫異之下,很想知道這多出的七兩是怎麼來的."

有人說因爲鐵器細屑攙進去了;有人說因爲爐烟;還有人說是容量,熱,等等的關係.惟Rey則斷爲因空氣凝結於錫爐的原故.此外還有鉛燃後加重8—10%,他也如此解釋.

要知Rey自己並未做試驗來直接證明加重的原因.他不過完全從理論上說明所有可能的原因中這不是,那不是,

反證出一個最後的是——空氣凝結於錫燼——來.況且他只說空氣,則不知空氣可分作幾部份;只說凝結,則不知有化學上的化合.所以他的解釋,理由很不充足.

45. 1673 包宜爾 (Boyle) 對於燼燒加重的試驗和解釋——世間奇怪的事多得很! Rey 自己沒做燼燒的試驗,偏有大致不差的解釋;包宜爾做了屢次仔細的試驗,其解釋反而大錯特錯!且說1673年包宜爾用銅,鐵,錫,鉛等放骨灰杯或坩堝中,在爐內燒之,測得其重量之加增如下:

480 grains 銅加重 30—49 grains

480 grains 錫加重 60 grains

240 grains 鐵加重 66 grains

480 grains 鉛加重 7 grains (除失落些不計外)

212 grains 銀加重 2 grains

包氏又恐怕加重由於外邊不潔之物.為免除這宗錯誤起見,乃用兩個坩堝合起來,用泥土封好,或用密閉玻杯來試驗.最可注意的是他在密閉玻杯中使錫燼燒;因為他這個試驗,正是後來賴若西埃的試驗的張本,他所用手續,與賴氏的(98節)也大概一樣.他從二兩 (2 ounces) 錫屑,燼燒後得了一個大塊,上有灰色燼灰,和些很小珠顆,似是錫屑熔成的;共重2兩12格林 (grains).

然則包氏的解釋怎樣?要替他下答案,須先知道他對於火的概念.原來包氏在很早的時候,已認火及火焰為實在物

質,並且認爲是極細微的 corpuscles 所成.他的1661"懷疑的化學家"中,已經說過:火的無數 corpuscles,從玻璃隙入於瓶中,可與瓶中物體相結合,以成新物體.因爲有了先入爲主的成見,所以無論什麼現象,在他看起來,都不能澈底;而且以試驗,反足使其成見越發堅固.於是1674年他有"使火和火燄固定而且可秤的新試驗" ("New Experiments to Make Fire and Flame Stable and Ponderable") 的論文;於是他簡直認金屬爐燒加重由於火的質量加上去的;若用程式表示,即

金屬+火=爐灰.

雖然,包宜爾不是叫作"化學的父親" (The Father of Chemistry) 嗎?這個徽號,他何嘗擔當不起呢?所以以下要介紹他的生平和其各項工作.

46. 包宜爾的生平 (Boyle, 1626—1691)—包宜爾名 Robert,英國人,1626 年一月二十五日生於愛爾蘭.他是考克公爵 (Earl of Cork) 之少子,在兄弟中排行第七,連姊妹算則第十四.他初在家中讀書,八歲入伊頓(Eton)學校,十一歲時即能操法語和拉丁語.他不久往大陸游學,住在法,意和瑞士數年;及至回國,他父親死了,他纔住在他的采田附近,在英國Dorset地方.

現在講包宜爾與英國皇家學會(The Royal Society)——世界最早的學會——的關係.有"無形學校" ("Invisible College") 或叫"哲學社" ("Philosophical Society")者,乃當時少

數新學家所組織.他們自1645卽非正式的在倫敦彼此家中——有時在 Graham College ——開會,每星期一次,專門研究實驗科學,那時叫作"新哲學,"而禁談宗教或政治上的事情.包宜爾不久就加入這個團體.後來該社社員多在牛津(Oxford),包氏也於1654年搬去.那裏大學中各教員都努力治實在科學,並且於各自試驗之下,如有發現,互相通知,以資考證.那無形學校因爲有這些人的努力,一天發達一天,不久就變成那皇家學會.1663年該學會受英王查爾斯第二之特許狀,設會所於倫敦.包宜爾乃於1668年又搬到倫敦.自此以後,他住在倫敦終其身.因爲這個原故,雷謨賽(Ramsay)文集中纔稱包宜爾爲倫敦大化學家之一.

又包宜爾(自1680年)做皇家學會會長十餘年,直至1691年十二月三十一日他死的時候.他有許多論文載在這學會出版之哲學彙報(Philosophical Transaction)裏.

包宜爾身材長瘦,面帶黃色兼有憔悴的神氣,其所以能享年六十五歲,並且做了那麼偉大事業者,幸虧他飲食有節,運動有恆.他的爲人,溫良慈善,藹然有禮,而又篤於友誼,重於感情.有人說他一生容貌之間,從未現出與人失和的樣子,人家也無不敬重他的.

47. 包宜爾的工作——包宜爾是個理化大家.就物理學而論,1659他曾介紹空氣唧筒,卽抽氣筒,比以前發明的(1654)好些;又於研究空氣之下(1661年),發現膾炙人口之定律,卽

所謂"包宜爾的定律"❶.他嘗發現液質之沸點視空氣壓力爲升降;嘗解明虹吸曲管之作用,鐘擺之動盪和聲浪之傳達;嘗試驗火焰之性質及空氣與燃燒和呼吸之關係.他著有流質的歷史(History of Fluidity),說物質之所以爲流質者,因其所由組成之極微分子只在其表面上互相接觸,但有無數空隙錯綜其間,故各分子易於滑溜,直至遇有外界阻力,乃呈"盂圓水圓盂方水方"之象.他以爲液體之必要,大概在乎分子之微小,形相之有定,空隙之滿布,和激動之多方.包宜爾是注意結晶學最早之一人;他說結晶體的品性,每與其結晶狀態等有密切關係.他又創用冰鹽相和之"結冰混合物"(freezing mixture),以證明冰生於水而容量反大於水的道理.他的方法係用水裝滿槍桿後,將槍口緊閉,再用鹽和雪使水結冰;其結果是槍幹被裏面的冰漲裂了!

且說包宜爾在化學上的貢獻,不能比其在物理上的貢獻少了.第一,他首先下原素的定義;第二,他成立個物質之微點學說(the corpuscular theory of matter);第三,他首先確認化學分析之重要,並打定其基礎.

先是原素一名詞,從無一定的意義,故亞力士多德的四原素或裴雷塞耳洒的三原素之說法,十七世紀時還有人相信.惟包宜爾纔在其"懷疑的化學家"("The Sceptical Chemist")一書中極力批駁這些說法,並從而下個定義,大概說惟物體

❶ Mariotte 曾獨立的發現這定律於十七年後

成分之不能分解者爲原素.這個定義直至近世尚能適用❶包氏逆料原素之數必不止三個或四個,但又認當時之所謂原素有些實非原素.

同時包宜爾似乎相信原始物質只有一種;所以能成各異原素者,大抵在乎各質點的大小,形狀,和運動之不同.他相信物質是無數微點(corpuscles)所成,所以這學說就叫作微點學說(corpuscular theory).照包氏的意思,相異二物體之質點互相吸引,則生第三物體而成化合物;儻此化合物中二成分之交互愛力,小於其中一成分與第四物體之愛力,則此化合物分解而另生第五物體.他認化合物之性格,與其成分之性格可以完全不同;化合物與混合物之區別,就在這個地方.

包宜爾以爲研究萬物之成自何質,分爲何體,爲化學家當務之急.他首先將定性分析訂出統系;將許多物體分成各組;又介紹些常用試藥,詳述其用處.他自己也嘗發現各種反應或試法,例如利用石蕊爲指示劑,用鹽酸生烟法來試驗阿莫尼亞,和其他.這可算是分析化學的起首.此外他又嘗用醋酸鉛與石灰蒸溜取出三炭酮(acetone),又用破壞蒸溜法從木中取出木酒精(wood spirit 或 methyl alcohol).

要知包宜爾生平之最大事業,端在其以新精神輸入化學,自有包氏,化學乃不復爲製藥或點金之附屬品,乃能在科學中獨樹一幟.他嘗說:

❶最近始用原子數(atomic number)來下原素之定義.

"我見世人之醉心化學者,捨製藥或點金外,無甚見解;我之對於化學,則不以醫生或方士之眼觀之,而以哲學家之眼觀之."

總而言之,包宜爾是個科學大家,其治理化,絕非有所爲而爲之,其目的只在研究眞實,發現定律,以範圍天然各現象.他非常注重試驗,所以他又嘗說:

"人苟視哲學之進步重於一己之名譽,則易使之恍然於下述的道理:人之所能效力於世界者,莫過於勤在試驗上做工夫.……在將所有要解決之一切現象尚未悉心觀察以前,不要成立學說."

包宜爾的著作很多,其重要者計有:

1660, The Spring of the Air;

1661, Sceptical Chemist;

1662, Defence against Linus;

1663, Experiments on Colors;

1672, Propagation of Flame in Vacus Boyliano;

1673, New Experiments to Make Fire and Flame Stable and Porderable;

1680, Producibleness of Chemical Principles.

"懷疑的化學家"初出版時是匿名的,後來續出多版,才將他的大名揭出.

48. 胡克司 (Hookes), 梅猷 (Mayow), 和解立司 (Hales)

的工作——胡克司,梅獻,和解立司三位,都是英國人.胡克司和梅獻與包宜爾同時,但解立司晚他四五十年.他們三人對於化學,各有些貢獻,尤以梅獻的為最大.

胡克司(Robert Hookes 1635—1702)先做包宜爾的助手,後做皇家學會的書記,但死時很不得意.他性情孤高自大,目空一切;他富於思想,長於發明,著有"Micrographia", 1664出版.此書中對於燃燒的原理,頗能不惑於當世的觀念,而有獨到的見解.他首先認火焰為正起化學作用的混合氣體;他說沒有空氣,不能燃燒;又說硝之作用,略與空氣相同.但他仍信燃燒物體中有 "sulphurous principle" 放出.

梅獻 (John Mayow, 1645—1679) 為首先用水槽法收集氣體之一人.以前收集氣體的方法很缺乏,蒸溜時接受器中,有時放水,以吸蒸溜過來的氣體.然凡不能遇冷即凝或不溶於水的氣體,只好聽其失掉.梅氏不但發明水上倒瓶法,以收集氣體,並知利用玻璃瓶中水面的高下,以測定氣體容量之增減.他不但知空氣為燃燒或呼吸所必要,並能較他人進了一步,辨別空氣中有二成分:一個助燃或呼吸,一個不能.他所以能下這種辨別者,一半賴其水上量氣法的發明.他嘗用(a)燃燭和樟腦於水上,覆以倒瓶,(b)置小鼠於水,覆以倒瓶,等試驗,因見瓶中空氣容量的減少,纔發現一部分空氣被用,而一部分剩下來.他又進而察知所剩氣體,比空氣稍輕.他的有趣試驗,還有可以使空氣中二部分的性質更加明瞭者: (1)

燃燭並置一小動物於閉口瓶中,則見燭先滅,動物繼之而死;(2)單放動物而不燃燭,則動物活在瓶中的時間可以加倍;(3)瓶中先燃過燭,再放動物進去,則動物立刻就斃.能助燃和呼吸之一部分,他叫 spiritus igneæreous.又因硝在水面下能繼續燃燒(包宜爾已經知道),他知硝中含此物;故此部分又叫 spiritus nitro-æreous——一百多年後才叫作氧氣.

梅猷本是個醫生,對於呼吸作用,尤有特別見解.當時的人說呼吸使血變涼,他說變熱.所以變熱者,他說由於 nitro-æreal 質點與血中可燃質點相化合.依同理,金屬煆燒時加重,他說是由於 nitro-æreous 與金屬相化合.他著有"Medico-Physical Works,"1674 出版,但他的"De Sale Nitrock Spiritu Nitro-æreo"已於1669出版,可惜他死的時候,年紀纔三十四歲!他的缺點,在乎(1)不能從空氣中將其 spiritus nitro-æreous 提出,(2)不能辨別空氣和其他氣體.

解立司(Stephen Hales, 1677—1761)乃一牧師,對於水槽,頗有改良.他嘗取得氫氣和阿莫尼亞;然而他既誤信空氣為原素,又認各種氣體都是變相的空氣,所不同者,在乎攙有各種不潔的東西,所以他的工作不必多講.

49.柏策(Becher)和燃素學說之起旹——柏策(Johann Joachim Becher,1635—82)德國人.他少年喪父,家中老幼都靠他生活,因之其初他很受經濟上的影響.但他不久境遇稍好,儘有讀書游歷等費.後來他被聘為 Mainz 大學醫藥教授,又

做 Archbishop of Elector 的醫生.他富於思想,而拙於實行,長於理論,而短於試驗.嘗提倡世界語,自已發明一萬字,作這種用處.又提倡化學工業,說煤氣火焰可作冶金之用.但其計畫往往失敗,甚至不得已時逃往外國過些游歷生活,最後死在倫敦.他的著作有十幾種,最著名者是1669年出版的 Physica Sub-terranea,

燃燒爲常見之現象.物質燃燒時,往往有光熱之變遷.自古迄今,光,熱,和燃料諸問題,都有研究之必要.希臘人認火爲四原素之一,然他們只要考察萬物之本原,並未拿火來作燃燒的解釋."製藥家"之所謂硫,既爲燃燒之要素,似乎可拿這個說法作爲燃燒上第一種解釋.阿拉伯人認金屬的燼燒,與石灰的燒成相類似,這是 calx 一名詞的來源.除此幾種事情以外,雖到十七世紀上半,尚無具體的燃燒學理.柏策的 Physica Sub-terranea 書中,纔說燃燒的作用,在乎分解——燃燒物體之分解.照這說法,物體之不能分解者——原素尤其特別——當然不能燃燒.

柏策以爲一切 sub-terraneal 物體,都是水和土 (earth) 所成.從這二者,我們先有三種要素,名爲"三土質" ("three earths"):即(1) terra pinquis, (2) terra mercurialis, 和 (3) terra lapidia. 這些拉丁名詞的英文譯法稍有不同; pinquis 譯作 fatty 或 combustible; mercurialis 譯作 mercurial 或 fluid; lapidia 譯作 vitrifiable 或 strong. 這三種土質,與硫,汞,鹽三原素相對

待.照柏策的意見,每一金屬都是這三種土質所成.因其比例不同,故金屬的品性各異.每一可爐物體——必須化合物體——至少含有兩個成分.燃時一個放出,一個留下;放出者乃pinquis要素,留下者乃lapidia要素,即calix.柏策尤注意個假定:每可燃物必含燃燒素(principle of combustibility).這燃燒素不是別的,乃是pinquis土質,這pinquis土質,雖是硫中一成分,然卻不是硫自己.後來Stahl纔叫這個爲"燃素"或火質(phlogiston).所以燃素學說,當推柏策爲第一發起人.

50.許太爾(Stahl)**和燃素學說**——柏策對於燃燒的說明,雖如上述,然很有不能確定之處.他常希望有人繼他的後,完成這種學說.許氏(Georg Ernst Stahl, 1660—1734)乃柏策的學生,專門醫學,二十三歲畢業後,即做醫學講師;三十四歲時,被聘爲Halle大學醫學科第二教授.他先後共做教習三十餘年.1716後,他到柏林做普魯士王的醫生,同時研究化學的真質.他的最要著作,在乎1702年將柏策的Physica Subterranea重新編輯時,加入他自己的Specimen Becherinum;其內容是將他先生的說法擴充起來.故柏策的學說,原來只是燃燒的學說,自有許太爾出,真正燃素學說方纔成立

然則許太爾的燃素學說,究竟怎樣;Edward Thorpe說過:

> "一塊木頭可以燒着;一塊石頭不能.爲什麼呢?許氏說,因爲木頭含有特別要素,石頭含的沒有.煤,炭,蠟,油,燐,硫——簡而言之,所有一切可燃物體,——都含這個公

共要素;這要素(我認為實在物質)我叫作燃素或火質(phlogiston).於是我認所有可燃物體,都是化合物,其中一個成分是燃素.……當一物體燃燒時,燃素分離出來;並且所有燃燒現象——熱,光,火焰——都是因為驅逐燃素的劇烈.……燃素為一切化學變化的根本;化學反應,乃燃素作用之種種表現."

Thorpe 又舉鋅和鉛的燼燒為例,說許太爾的判斷,是(1)燒後燃素逃掉而殘燼勝下;(2)顏色的變更,與燃素逃出的多寡和遲速有關係.又據許太爾燃燒愈利害,愈完全者,必然燃素愈多.故他認烟子(soot)為極純粹的燃素,而硫,燐中燃素也不少.許太爾較柏策更進一步,說金屬殘燼,可變為金屬自己,所有必要條件,不過加上燃素而已.如將紅鉛(red lead)或鋅之白色殘燼,與煤,炭,或任何富於燃素之物體強熱之,則二者化合,復生金屬.這種反應實在就是還原(reduction).依同理,許太爾嘗使硫酸還原為硫;他並由此試驗,下個結論:硫,猶之金屬,是個化合物.金屬是殘燼和燃素的化合物,硫是硫酸和燃素的化合物.所以燃素只是硫之一成分,而不是硫自己.

包宜爾也嘗說過,硫是硫酸和一原素所成.這個原素,他叫"fire matter".然則許太爾之所謂燃素,似乎即包宜爾的fire matter.要知他們二人的概念,恰好相反:

包宜爾:　　金屬+燃素=燼灰

許太爾:　　金屬－燃素＝燼灰

又許太爾雖嘗說燃素不是火自己,而是發火之必要情形或品性.但他和其信徒,都不能決定燃素究竟是不是實質的東西.其結果這名詞在應用上也無這種分別.

51. 燃素學說的用處——燃素本身的存在和品性,當時雖然弄不清楚,然而燃素!燃素!卻有神通廣大的用處!除燃燒,燼燒,和還原,上文已解釋外,燃素學說,還足說明另外三種現象:(1)金屬溶於酸質,可作爲金屬的分解.其中放出的燃素,與今之氫氣相當,其殘燼始溶於酸液.(2)金屬在溶液中換置.例如銅液加鐵,則得鐵液和銅,燃素學派以爲是鐵中之燃素移到銅中的原故.(3)生物的呼吸,後來也說是燃素作用.據此則肺中呼出的,多是燃素呢!

這樣局部的,枝葉的說法,還不免小看了燃素學說.欲就大處着眼,不可不知時代的關係.蓋十七,十八世紀中間,化學現象,東鱗西爪,零零碎碎,譬如航海而無指針,行軍而無司令.自有燃素學說,化學纔有第一次的統系,纔漸漸進於科學的學問.所以燃素學說,在今日看起來,不但沒有什麼價值,反易惹起誤會;然在當日,居然風行各國,歷百餘年,許多大化學家始終爲其束縛,不能脫離,其中必有個原故.況化學在這學理之下,始有震鑠古今的大發現,和一日千里的大進步,假使沒有時勢的需要,那裏能做得到呢!

52. 燃素派所感的困難和其辯護——燃素學說的用處,

誠如上文所述的那麼樣多,那麼樣大,然其所遇困難,卻也有種種:(1)燃素究竟是不是一個實在物質;如果是的,何以沒人將牠單獨提取出來?牠的詳細品性,究竟怎樣?(2)既然燃燒,爐燒,或呼吸等都是燃素而非空氣的作用,那末空氣何以爲燃燒等所必需?(3)燃燒或爐燒時既然放出一樣東西——燃素——那末原來被燃物體的重量,應該減少,何以實際上反而加多?(4)照 Bayen 的試驗,單將紅色氧化汞加熱,不加燃素,自能得汞;(5)照 Priestley 的試驗,氧比空氣更能助燃;(6)照 Cavendish 的試驗,氫和燃素恰是一物.這些困難,合攏起來,自然給燃素派一個足夠致命的打擊.

要知燃素派也有種種辯護——派中有些人的確有爲主義而犧牲的精神,不到理屈辭窮,總歸不肯干休.然則他們辯護之點,在什麼地方?第一,正因爲燃素學說的用處,有上述的那麼多,那麼大,許多人就迷信似的去歡迎牠,崇拜牠,不管牠實際上存在不存在;牠的詳細品性,更說不到.第二,柏策和許太爾都認燃燒時空氣之作用,在乎吸收燃素或與之化合.但其吸收的力量有限度.在少量空氣中,燃燒或呼吸不久即停止者,因那空氣已被燃素所飽透的原故.第三,關於燃燒後物體加重的問題:(a)其初大家只照顧定性一方面,對於定量上不去注意.(b)包宜爾的"fire matter",雖然與燃素大有分別(見上),然他的說法在燃燒加重上自成一解.(c)有人說燃燒或爐燒後,物體密度大些,所以重些.照這說法,似乎一

磅鉛應該比一磅羽毛更重了!這是不能辨別絕對重量和比重的弊病.(d)最奇怪的,有人說燃素對於地心是相驅的,其重量是負的,所以可燃物體,放出燃素後,反而更重.這本來要算是遁辭;但燃燒時燃素——實在是熱的烟氣——看起來總是上升,主張此說者,恰好有所藉口.此外燃素派還有多少的辯護,想解決別的困難;無奈理由總不充分,甚至越想辯護,越發失敗.最後有些地方,他們只好讓物理學家去解決了!恰好氧氣,氫氣,和水的成分等等,都在此時期中發現.於是燃素學說,纔無絲毫保留之餘地.

53. 燃素時期德國化學家——當十七和十八世紀時,德國沒有一個——姑且將柏策和許太爾除外——像英國或法國的大化學家.雖然,Hoffmann, Boerhaave, 和 Marggraf 各有特別貢獻.他們在此時期,要算三個傑出的角色,以下特爲讀者介紹.至於 Neumann, Eller, 和 Pott, 我們知道他們的名字就夠了.

Hoffmann (1660—1742)——Hoffmann 是 Stahl 的很好朋友,專門醫學,嘗做 Halle 大學醫藥教授.對於 Stahl 的學說他只承認其一部分.1722年,他能辨別白堊 (chalk),苦土 (bitter earth),和礬(alum)——三者以前沒有辨別.他的最大工作,在乎水的分析.他嘗證明水中含有炭酸,食鹽,鎂化物和鈣化物,並說如何試驗其存在.他知水中有時含硫或鐵,而無金,銀,和砒——以前說水中有這三樣.他又嘗利用結晶形狀,來辨別

各種鹽類.

Boarhaave(1668--1738)——Boarhaave也是Stahl的同時人.他的境遇,猶之Becher,少年卽須自謀生計.但他習醫畢後,卽漸漸知名,能有餘錢買書籍並成立試驗室.後來他在Leyden大學做醫藥教授,最後又兼化學和植物學教授.這個大學所以能在歐洲各大學中佔一優越地位者,正因爲有他這樣人才做教授!他反對燃素學說的大部分,又反對包宜爾和他人的觀念——物體燼燒時有可秤的"fire matter"吸入.當時認相似物質有愛力,他反對之,說相反物質始有之.當時製藥化學家說從汞可得更易揮發的物質;但他將汞蒸餾五百次,知其不變.

他是有機化學的——動植物學的——分析家之老前輩.他嘗仔細考察植物枝葉和其所從生的土質,知植物成分,多從土質(soil)得來;土質中沒有的,則得自空氣.他能一步一步的推知雨水先將土質溶解,變爲溶液,植物方能吸之,作爲滋養料,他又拿動物的乳,血,膽汁,和淋巴液來分析,於是斷定許多物體,從礦物到植物,再從植物到動物.

Marggraf(1707--1782)——Marggraf比Stahl晚四五十年,但他是殷信燃素學說的德國人.他是個實驗家,嘗做柏林科學院試驗室的主任多年,他有幾個特別發現.

(1)甜蘿蔔(beetroot)中有糖:1745年,他有一篇論文,登在柏林學院雜誌上,說胡蘿蔔(carrot)和甜蘿蔔的根,切碎

陰乾後,若放顯微鏡下檢察之,可以看見根上有糖的小晶體.這是顯微鏡用於化學試驗之第一次.他又說這糖質可用熱酒精或壓榨法提取.這篇論文現在講起來,還覺得津津有味,那知當時卻無人注意!一直等到1806年,拿破侖的大陸鎖港(Continental Blockade)時,這種製糖新工業,德國幾乎有賴.

(2)取燐酸:Marggraf知道製取燐酸之法有二:(a)燃燐於空中,再溶於水;(b)燐與濃硝酸同熱.他又從小便(urine)分離出來microcosmic salt,說其中有燐.

(3)石膏(gypsum)等的成分:他已知硫酸鉀放木炭上燒之,有燃硫的氣味放出.用石膏和baryta試之,也是如此.所以他斷定石膏也是硫酸化物.

此外他尚有許多貢獻:例如他知magnesia, alumina與石灰之別;知soda與potash之別——看出牠們的火焰不同;又介紹黃血鹽爲試鐵之劑.

54.燃素時期法國化學家——反燃素家(anti-phlogistonists)中的化學大家,要推法國人做領袖;但在眞正燃素時代,法國本無頭等化學家,不過Geoffroy, Duhamel, Rouelle,和Macquer的工作,各有多少的價值.

Geoffroy(1672—1731)——1718至1729年,Geoffroy有幾篇論文,登在巴黎學院的雜誌上,其中有十六個愛力表(Tables des Rapports),例如

硫酸	固定鹼質
固定(fixed)鹼質	硫酸
揮發(volatile)鹼質	硝酸
absorptive earth	鹽酸
鐵	醋酸
銅	硫酸

這種表的意義和造法,此處可以說明.每二物體互相化合之力,就叫愛力.欲比較愛力之大小,本來不很容易.Geoffroy的假定是:——酸與某鹽基反應後所得產物,若加入另一酸質,能將原來的酸趕出,則加入的酸質對於那鹽基的愛力比原來酸質大些.爲便於比較各酸對於每一鹽基的愛力起見,我們可將各酸順序排列成表,愛力強者在上,弱者在下.依同理,每一酸質,也可自成一表,以表示各鹽基對於牠的愛力的比較.

愛力各表成立最早的要算 Geoffroy 的各表.他的各表暗示愛力是有恆的,通用了許久,其缺點乃漸發現,尤其是在高溫時有些反應與其在低溫或常溫時恰好相反.例如 Stahl 找出氯化低汞與銀在低溫和氯化銀與汞在高溫時之反應根據這種觀察, Bergman 乃分愛力表爲二部份,一部份表示固體在高溫,一部份表示溶液在低溫,之愛力.(雖然如此分法,他認爲一部份中愛力各有一定.)

Duhamel (1700—1781)——Duhamel du Morceau 能眞正取出純潔的 soda; 他是首先提議從石鹽(rock salt)製取 soda 的人.他說鉀之火焰發紫色 (violet), 鈉之火焰發黃色.他將 soda 和 potash 的區別,證得格外實在.

Rouelle(1703—1770)—— Rouelle 是法國一個著名教習;賴若西埃和 Proust, 都是他的學生.他對於鹽之定義——酸與鹽基相化合則成鹽——比以前什麼人認的都清楚些.他說鹽有三種分別:(1) 中和的鹽;(2) 含過剩的酸者,名酸性鹽 (acid salt); (3) 含過剩鹽基者,名鹽基性鹽.他說那過剩的酸或過剩的鹽基,乃化合的,非混合的.

Macquer (1718—1784)——以上所講的三位都是燃素學說的信徒,然沒有 Macquer 信的那麼樣利害.他對於燃燒學理,完全沒利用定量的方法;但在實驗上他的工作還不錯.關於染色一門,他尤特別有名.他著有化學字典和教科書.

55.燃素時期瑞典化學家——從十七世紀下半,至十九世紀上半,小國如瑞典,居然有許多科學家——Heine, Brandt, Cronstedt, Wallerrius, Bergman, Scheele, Berzelius 等——著名於世!這些人中,以 Bergman 和 Scheele 爲燃素或反燃素(antiphlogiston)時代的化學家;故此處單論列他們二位.

56.白格門的傳略 (Bergman 1735—1784)——白格門 (Torbern Olof Bergman) 少年時,在 Upsala 大學讀書;他的親戚要他學法律和宗教,但他自己喜歡學化學和物理.他的籌

一篇論文,題目是礬的歷史和製法,1761他就做 Upsala 大學的化學教授.Gahn, Gadolin 等是他的學生,Scheele 是他的朋友.他的工作,載在"理化論文"("Opuscula Physica et Chemica"),凡六冊.死時年紀纔四十九歲!

白格門是一個分析大家.他將定性和定量化學的基礎,打得穩穩當當.他首先分析天然水,後來又分析一切礦物.礦物中難溶不能溶解者,他用炭酸鉀溶之.他認吹管爲分析上很有價值之工具,並區別其內層和外層的火燄.蘇達,硼砂,和鈉銨燐鹽 (microcosmic salt) 等劑的用處,礦物學家 Cronstedt 已經講過,白格門則推廣之.硝酸鈷液和白金絲 (以前只用金或銀),則是白格門的學生 Gahn 介紹的.以前要測定化合物中金屬之量,必須先使之還原變爲金屬自己,白格門纔介紹一個新法——只要測定成分有定的金屬化合物,即可算出其中金屬之量。

包宜爾嘗說酸質能使藍色試紙變紅.白格門應用此試法於"固定空氣",斷其有酸性;故叫作"aerial acid".他又知"固定空氣"較空氣重,並能溶於水;但不知其是個化合物.

57.許禮的傳略 (Scheele,1742—1786)——許禮是古今來一個大發現家.他發現的有機或無機物體,不下二三十個,其最著者,如氧和氯,久已膾炙人口.不過許禮的地位,與白格門不同.白格門是個大學教授,名望卓著;許禮則始終不過一個藥劑師傅.所以許禮的性情,志願,品格等,因境遇的關係,更有

是令人贊歎不置,關風興起者.可惜這些地方,不但當時湮沒不彰,後人也往往失於覺察,以下故表而出之.

許禮名 Karl Wilhelm, 瑞典人, 1742年十二月九日生於 Stralsund (在德國北部,當時瑞典大城), 幼年時先在私塾習拉丁等工課,又改入某中學校,在同學中以敏而好學稱.早年即喜歡科學,能運用化學符號.但他父親是個商人,不能供給他到大學去讀書.他年十四,乃從 Gothenburg 的配藥師傅 Bauch 做學徒.這位師傅,待他很厚.他在此凡八年,抽暇瀏讀當時的化學和配藥書籍,一方面又自做試驗.所以 Bauch 給許禮家人的信中,說他應該睡時尚且讀他那年齡所不當讀的書,或做那大人尚且困難的試驗,恐怕於他的身體不相宜.Kunckel's Loboratorium Chymicum 和 Neumann's Prælectiones Chymicæ, 乃他的侶伴;他勤勤重做這二書中的試驗.他所以成個大試驗家者,多半得力於此.

1765年 Bauch 的藥店出倒,許禮到 Malmö 做另一配藥師傅的助手,約兩年.這兩年中,他將他的有限薪水,全用於買書.所買書籍,他讀過一兩遍後,就記得他所要記的地方,就不再看.他的朋友 Retzius 說:

> "他的天才完全用於實在科學;他絕對不喜歡別的……雖然他有極好記憶力,但似乎只宜於記憶有關化學的事體."

1768—70 他在 Stockholm, 1770—75 在 Upsala, 都是幫別

的配藥師傅做事. 1775 後,他自己在 Köping 買一藥店,專門研究化學,實行那"鞠躬盡瘁死而後已"的主義!

當在 Stockholm 時,他利用一個向日窗戶,發現太陽光帶 (spectrum)之各異部分對於氯化銀之分解有各異程度的影響.又因考察酒石精 (cream of tartar),發現酒石酸.雖然,他那時並不著名.他其初有兩篇論文,都被人——白格門——輕視,不替他發表;一直等到他認識白格門後,他纔聲價十倍!這並不是運氣或情面的關係,實在他們認識以後,許禮的研究,纔有重大的價值.原來白格門請許禮研究一種瑞典礦石,當時叫作"manganese,"其實是軟錳鑛 (pyrolusite).從這研究,許禮有三個發現:第一是氯氣——許禮叫牠"dephlogisticated muriatic acid"; 第二是金屬錳——許氏卻未將牠分離出來;第三是 baryta——他所用礦石中含之.這是1774年發表的.

從鐵放空氣中則生鏽的一個事實,許氏獨立的發現氧——他叫作"fire air", 又叫作"life air". 他的名著"On Air and Fire", 雖然在 1777 年纔出版,但據他的通信和試驗室筆記,可證明至少當1773——Priestley 發現氧的前一年——許禮已從各異來源取過氧,並且子細考察過氧之品性和空氣之重要成分(96節).

他身體本來不結實,但其初還沒有什麼大病.到了三十五歲,他卻得了骨節疼的症,因天冷時也在門外試驗室工作的原故!1785年他病得更重,但他仍勉強支持,工作如前. 1786

起首時,他有篇關於沒食子酸或五倍子酸 (gallic acid) 的論文.同年三月間,他又研究光線對於硝酸的作用:他說"夏天時我將重做這試驗."那知沒等到夏天,他就死了!年紀不過四十三歲!

許氏一生,多在窮困憂患之中.他的化學教習,不過幾部舊書!他的試驗室,不過幾處藥店的附屬房屋!然而他卻妥然自得,不灰心,不失望,始終以盡力科學——尤其是化學——爲目的;他爲眞實自己而研究,非爲名利而研究;他認科學爲神聖事業,情願犧牲以殉之.他說:

> "樂莫過於從發現生出來的;發現之樂,乃能使心坎愉快的樂."

果然"有志者事竟成,"他的發現,居然能使區區一個配藥師傅,當1775年被舉爲瑞典科學院的會員;及他死後,他的試驗室筆記和通信,居然先後有人爲之編次成帙,當他的百五十年誕生紀念日,公布於世;甚至有外國女士,特習德文和瑞典文,去翻譯他的著作;這是何等光榮!何等盛舉!

以下列舉許禮的工作.

姑且先就發現而言:無機方面,除獨立的發現氧,鹽酸,阿莫尼亞外,他嘗發現氯,錳, baryta, 氟化矽,氫化砒,和所謂"Scheele's green" $CuHAsO_3$. 無機酸質,他發現的還有.氫氟酸,砒酸,鉬酸,鎢酸 (tungstic acid, 從一種礦石叫作 scheelite $CaWO_4$ 得的) 和 nitrosulphuric acid. 有機酸質,他發現的有蘋

酸,酒石酸,檸檬酸,malic, lactic, mucic, uric, gallic, 和 pyrogallic acids.他發現有機酸質的方法,是先製取牠們的鉛鹽和鈣鹽(都不溶於水),然後再用硫酸使鉛或鈣沈澱,同時放出游離酸質.讀者注意:有機化學,以前幾乎完全在黑暗之中,許禮個人居然發現了九個有機酸質,若連無機的計算,他發現的酸質,共有十五個,恐怕比什麼人發現的都多!

至於他項工作:他嘗用新法取以脫氧氯化銻(powder of Algaroth),炭酸鎂,氯化第一汞,和燐;嘗察知 borax, microcosmic salt 和 Prussian blue 的品性;又製取氫青酸,奶糖(milk sugar),和所謂他的甘油(Scheele's sweet principle of oils).在分析一方面,他發現第一鐵錳硫酸;分離鐵和錳的方法,和使矽酸化物分解的方法他也發現過.

他本來不長於理論;不注意歸納方法;又因惑於燃素學說,致有許多誤會;這都是他的缺點.雖然,這些缺點,只算是美中不足.我們若想到,在一方面,他的憑藉如何的少,他的工作時期如何的短;在又一方面,他所發現的東西如何的多,他所研究的範圍如何的廣;當然更相信他是古今有數的奇才!

第三編　近世時代(上期)

第五章　二種氧化炭和炭酸化物

58. 卜拉克的生平 (Black, 1728—1799)—— Joseph Black 蘇格蘭人,生於法國之 Bordeaux; 及長,在 Belfast 和 Glasgow 讀書.在 Glasgow 時,他嘗從 Dr. Cullen 習化學,不久就做他的助手,又先後在 Glasgow 和 Edinburgh 接他的事——1756 做 Glasgow 大學化學講師,1766 做 Edinburgh 大學化學教授.他的重要工作,是 1755 年發表的.因爲身體不健,故從 1766 以後,就沒做別的研究,而專門致力於教育事業.他有精細的講義,講演時用許多試驗爲佐證;他的爲人又藹然可親;所以上他的堂聽他講演的,非常之多!

他的學生 Henry Brougham 嘗看見他將正沸的水或酸,從沒有嘴子的杯子倒入一管;杯子離管如此之遠,倒時液體直徑很小,然而一滴都沒潑出!卜氏的講演桌上,做過各種試驗以後,與藥品器具未放上去以前,一樣乾淨,一滴液體或一點灰塵都沒有!

他的身體從來不強健.他嘗患吐血和積滯的病,但他注意衛生,飲食有節,居然能活到七十一歲!他死時的光景,據說毫無什麼刺激,發顫,或昏迷不醒人事的徵象.原來他正在吃

飯的時候,手拿一杯用水稀薄過的牛奶,放在膝上,用手扶住,好像安然無事的樣子,牛奶一滴也沒灑出,容貌一點也沒改變,他已與世長辭了!

59. 1754 卜拉克的特別研究——因爲他身體夙弱的關係,卜拉克的作品或試驗的工夫很少.雖然,他有一個永遠不朽的工作——關於他的"固定空氣"("fixed air")卽炭酸氣或二氧化炭的工作.因爲要想發現一種"milder alkali",好用於藥品,卜拉克從1752年就起首做 magnesia 的試驗.因爲這種試驗的結果,他於 1754 年得了博士學位. 1755, 他的論文纔發表出來,題目是鹽基性炭酸鎂,石灰,和其他鹼質之試驗("Experiments upon Magnesia Alba, Quick-lime, and Some Other Alkaline Substances").這論文的論點,本在苛性 (causticity)之理解,然其內容包括種種重要測定,其頭緒卻又很繁.現在爲講述之便,先敍鈣化物,其次鎂化物,的試驗,然後歸到苛性問題.

60. 卜拉克對於白堊(chalk)和石灰的試驗——此處最好是將卜拉克的試驗結果,分條列舉如下:

1. 白堊被燒時減重44%——他用120格林(grains)白堊,燼燒後,氣體放出,剩下68格林的石灰,故知白堊原來重量,實在減去52格林,計合44%.

2. 減重由於固定空氣之放出——因爲照 Margraaf 的試驗,白堊燼燒時,除水之踪跡外,無他物可以凝結;故卜拉克

說減重全由於放出之氣體,即"固定空氣".

3. 石灰與固定空氣化合仍成白堊——卜拉克說石灰與水化合,固然成熟石灰,但遇固定空氣,則因石灰與固定空氣之愛力更大,故放出水而與固定空氣化合,仍成和平性而不溶於水的白堊;故得白色沈澱.

根據這個反應,試驗固定空氣最便捷之法,自然是用石灰水.然而1757年以前卜拉克卻未用此法,而偏用定量試驗!他每將若干重量的白堊燒成石灰,再使之與一種氣體化合,視其重量復原與否,以定此氣體是否固定空氣.

4. 空氣中和水中各有少量固定空氣——用石灰,不是用石灰水,試驗而知.

5. 酸和熱使白堊放出之固定空氣等重——卜拉克以前,雖然久已知道酸和熱各能使白堊放出固定空氣,但卜氏的發現,不僅是定性的,並且是定量的.他證明用酸和用熱放出之固定空氣,其重量幾乎相等.

6. 與白堊和與石灰化合之酸等重——卜拉克又證明要使爐燒前和爐燒後的白堊消化,所需之酸,其重量幾乎相等.不過用白堊(爐燒前)則有炭酸氣放出,用石灰(爐燒後)則沒有.

61. 卜拉克對於鹽基性炭酸鎂 (magnesia alba) 和煆鎂氧 (magnesia usta) 的試驗——此種試驗的結果,略與上列各條相似;為求徹底明瞭起見,特分別舉出數項.

1. 鹽基性炭酸鎂受強熱時,減重過半$\left(\frac{7}{12}\right)$,變爲煆鎂氧(MgO).

2. 鹽基性炭酸鎂受強熱時,有氣體放出,這氣體卽固定空氣.

3. 鹽基性炭酸鎂與酸(硫酸,硝酸,鹽酸,或醋酸)反應,生氣泡,但爐燒後與酸反應則否.

4. 加硫酸於鹽基性炭酸鎂時,後者放出氣泡,變爲苦鹽(Epsom salt);加於煆鎂氧,也得苦鹽,但無氣泡.

卜氏又試驗鹽基性炭酸鎂加酸時放出氣體之重,是否與加熱時放出的一樣;其結果是用酸放出的(170份放出35份)比用熱放出的(120份放出78份)少得多.(他的其餘試驗都很對,惟有這個錯了.)

5. 苦鹽液加 potash,則得鹽基性炭酸鎂之沈澱;濾過後,蒸發濾液,則得硫酸鉀.

6. 卜氏嘗從各異鎂鹽製取鹽基性炭酸鎂;其法係加 potash 於硫酸鎂,硝酸鎂,或鹽酸鎂.

62. 卜拉克對於苛性的解釋——和平鹼質,我們現在知道是指鹼金屬或鹼土金屬之炭酸化物;如鉀,鈉,鈣,鎂,鍶等炭酸化物皆是.苛性鹼質和苛性土質(caustic alkalis 和 caustic earths),指其氫氧化物.可是在卜拉克的時候,去鹼金屬和鹼土金屬之發現尚遠,莫說炭酸鈣和炭酸鎂二物都弄不清楚,許多炭酸化物,還都當作是簡單原素呢!

此說有兩個反應:(1)是上古已經知道的,石灰石[illegible][illegible]要加熱後變為石灰;(2)是Geber說過的,和平鹼質與石灰共同煮者,則變為苛性鹼質.石灰有苛性,能傷手,製革時用去獸[illegible]之毛,也是久已知道的.自有燃素學說,大家即以為燃素是苛性的原因;石灰所以有苛性者,在乎其從石灰石燒成時,有火的質點(igneous particles)或燃素吸入.那末第一種反應,可用

石灰石+燃素=石灰

(和平石灰)　　(苛性石灰)

表示之.及石灰與和平鹼質化合,如第二反應,燃素又從石灰移到鹼質中去.那末前者失掉苛性,而後者得之.故其程式是

和平鹼質+苛性石灰=和平石灰+苛性鹼質

(和平石灰+燃素)　　(和平鹼質+燃素)

惟卜拉克認苛性由於愛力.他見石灰和水化合,則生大熱,斷定二者具大愛力.因推知鹼質所以有苛性者,也因其對於他物有大愛力.

卜拉克生當那個時代,居然能打破當世的觀念,能用種種方法,從根本上解決這些問題,其結果不但足以糾正從前和當時之謬解,直為化學開一新紀元——定量試驗;我們應當如何敬佩他纔是!

63.卜拉克對於和平和苛性鹼質之成分的證明——關於卜拉克的研究,以上各節所述,讀者當已了解.惟其要點所在,還有種種.因欲為讀者留具體的深刻印象,故再反覆論之

之如下.

1.證和平鹼質中有炭酸氣——他用120格林的白堊,爐燒後,得68格林石灰;研成細末,撒於和平鹼質之淨液,稍攪後,再將粉末洗淨,乾燥秤之,得118格林的白堊.他又用相當鹽基性炭酸鎂代石灰,結果略同.於是從石灰之還原爲白堊,即知和平鹼質如"鍋灰"或蘇達中有炭酸氣之存在.

2.證苛性鹼質中無燃素——其初大家因苛性鹼質是從和平鹼質加石灰生成的,故認其中有石灰的成分——間接的認其中有燃素.據卜拉克則不但苛性鹼質中沒有吸入的燃素,並且是和平鹼質中的炭酸氣被石灰奪去呢!

3.和平鹼質或苛性鹼質與酸的反應——和平鹼質與酸化合時生氣泡,苛性鹼質則否.

4.變和平鹼質爲苛性鹼質——卜拉克嘗將和平鹼質(potash)與石灰水相和,得苛性鹼質液,及將此液在瓦器中蒸發,他見器之內部被蝕成洞!後來改用銀器蒸發,始得固體之氫氧化鉀.

5.變苛性鹼質爲和平鹼質——卜氏又將苛性鹼質露置空中二星期,再試之,則從(a)對於酸生氣泡,(b)對於石灰水生沈澱,知其變爲和平鹼質了.

此外卜拉克還連帶的發現幾件事情:(1)炭酸鉀不能用熱分解;(2)炭酸錏和阿莫尼亞的分別(一是和平,一是苛性);(3)炭酸鈣和炭酸鎂的分別(二者加硫酸各放出炭酸氣,

但前者生沈澱,而後者不生)

64. 海爾孟(van Helmont), **卜拉克**(Black), **和凱文第旭**(Cavendish) **對於炭酸氣的取法和試法**——"固定空氣,"卽炭酸氣,來源很多.海爾孟所知者:(1)從啤酒或葡萄酒之發酵;(2)從燃燒木炭;(3)從白堊加醋酸;(4)從某天然穴洞(the Grotto del Cano,在Naples附近).但他只用爲來試驗.1755年頃,卜拉克用石灰復原爲白堊的方法,證明炭酸鉀,鈣,鎂,錳中,天然水中,和尋常空氣中,都有固定空氣.那時始有各異試法,足以證明固定空氣與尋常空氣的確有別.但他仍未收集過這氣體.1766年凱文第旭纔用汞上收氣法收集之,纔加上比重和溶度——物理上的——試法,并用以證明從發酵和從他法取得的固定空氣都一樣.他用溶度上的測定,知在溫度55°F.時,一容水能溶比一容稍多的固定空氣,熱時可再放出.他的比重上的測定,係用膀胱(bladder)裝滿空氣或固定空氣,分別秤之.其結果是固定空氣比空氣重$1\frac{57}{100}$倍,比水輕511倍(正當數值乃是1.53和530).他又察知固定空氣雖然稍溶於水,但在汞上可以保存至任何長久之時間.故汞上收氣法,是凱文第旭介紹的.

65. 1772 普力司列(Priestley)**的取法和試法**——當普力司列發現氧氣之前二年,他曾將某量空氣閉於水上,再用火鏡將此空氣中之木炭燒着,則見被閉空氣之容量減去$\frac{1}{5}$,所剩的空氣,能熄火,不適於呼吸,與氧化氮(NO)或鐵屑或硫混合.

容量不能再減.將剩下來的氣體,閉於石灰水上,則現白色沈澱.若用汞代水,即將空氣閉於汞上,則木炭燒着後,空氣容量不減;等加入石灰水,空氣乃減$\frac{1}{5}$.

66. 1772 賴若西埃 (Lavoisier) 的取法和試法——牛敦嘗疑鑽石或者是個可燃物質.後來雖有些試驗證明其如此,但只將鑽石在空中燃燒,仍不能明白其燃燒時的眞象.1772 賴若西埃旣與 Macquer 和 Cadet 聯合,證明鑽石若不與空氣接近,雖受大熱,不能燃燒;於是他想試驗鑽石燃燒時究竟變成什麼.

他用玻瓶倒立於水上或汞上,瓶中滿盛空氣 (或氧氣),再介紹鑽石入瓶,用大火鏡燒之.他找出無論在水上或汞上,燃燒所生之氣體,都使石灰水生沈澱;但用汞時氣體之容量不變,用水時則容量稍減.於是知所發生的乃固定空氣.

石墨 (graphite) 燃燒時也發生固定空氣,這是 1779 年許禮證明的.

67. 1774 賴若西埃的取法和試法——1774 賴氏從紅鉛和木炭,取得固定空氣,但尙不十分明白其成分;及那年普力司列將其用紅氧化汞發現氧氣之法告訴他,賴氏纔於當年十二月間,用以下兩種試驗,斷定固定空氣之成分.

第一種: 他用紅氧化汞和木炭,在蒸溜瓶中加熱,得些氣體.恰有炭酸氣的性格,即 (1) 稍溶於水,使水有微酸性; (2) 動物放入則死; (3) 燭和他種燃物放入則滅; (4) 使石灰水生

沈澱;(5)與苛性鹼質遇,能去其苛性.

第二種:　他單用紅氧化汞熱之,所得氣體,其性情不但全與固定空氣的不合,偏有兩個相反的特性:(a)比尋常空氣更適於呼吸;(b)燭和他種燃物放入其中,比在空氣中燒的還要利害.

照第一種的反應,紅氧化汞和木炭發生固定空氣和汞;照第二種的反應,紅氧化汞自己發生氧和汞.所以知道固定空氣是木炭和氧的化合物.

68.卜拉克,白格門,和凱文第旭對於重炭酸化物(bicarbonates)**的研究**——1775卜拉克用一大淺碟,盛少許純潔炭酸鉀,露置空氣中,兩個月後,見有些結晶體析出.於是卜氏發現重炭酸鉀;知其中的炭酸氣,比尋常炭酸化物中的多些,並知其溶度比尋常炭酸化物的少些.1766凱文第旭證明重炭酸化物所含炭酸氣,是正式炭酸化物所含的二倍.1774白格門拿重炭酸化物來分析,知其變爲正式炭酸化物時,放出一分部的炭酸氣和水.

69.1767凱文第旭發現炭酸氣能使白堊和炭酸鎂消化——重炭酸鉀或鈉的溶度,固然比正式的少些,而重炭酸鈣或鎂的溶度,則比正式的多些.當凱氏正將Rathbone Place的水拿來試驗時,他找出若將這水煮沸,則有許多炭酸氣放出,同時發生白堊之沈澱.然則白堊何以原來藏在水中,必等到煮沸後纔被人發現呢?他說因爲水中原有過量炭酸氣,能

使之消化,成重炭酸化物,煮沸則炭酸又放出的原故.他的證法,是用炭酸氣通入石灰水使之飽透,則得澄淨溶液;用少量炭酸氣,則得沈澱.

凱氏這個發現,本來平淡無奇;可是有兩種重要事情,(I)石鐘乳和石筍 (stalactite and stalagmite) 的生成, (II) 硬水和軟水 (hard water and soft water) 的道理,都可拿這發現來說明.現在可以連帶的講講:

(I)雨水或泉水中含炭酸者,能溶解白堊等,成一種溶液.在岩石中順石脊滴下,當正緩緩滴下時,炭酸氣有機會逃出.氣旣逃出,則白堊等固體結晶析出;經數千百年,結晶積累,呈下垂狀,叫作石鐘乳.其滴至地面,始因炭酸氣之逃出而結晶,積累漸高,呈上堆狀者,叫作石筍.兩種結晶,一自上而下,一自下而上,有時相遇成直柱形.

(II) 水有軟硬;硬水又分暫時硬性和永久硬性兩種.硬水大概因爲含有鈣和鎂的化合物,軟水含的沒有.雨水是軟水,礦泉水多是硬水,海水硬性很大.硬水用於汽鍋,多費煤炭;用於洗衣,多費胰子;用於烹茶,多費茶葉;用於煮豆或肉類之硬者,不易爛熟.暫時硬水中有炭酸氣,使炭酸鈣或鎂消化;煮沸後炭酸氣逃出,炭酸化物復生沈澱,硬性可因之去掉.故此種水之硬性,是暫時的.若水中有鈣或鎂的氯化物或硫酸化物,則煮沸後不生沈澱,仍有硬性,故名爲永久硬水.

去暫時硬性之法有二: (1) 煮沸; (2) 加石灰;都是凱文

第旭知道的,去永久和暫時硬性的法子是用蘇達.至於用胰子溶液試驗硬性——暫時和永久——的法子,白格門嘗於1778年講過.

70.炭酸氣能使鐵或鋅消化之發現——除掉白堊等以外,炭酸氣尚能使鐵消化.這是1769英國配藥師傳 Lane 發現的.1774白格門也說炭酸氣能溶解鐵或鋅,變爲可溶的重炭酸鐵或鋅,與鈣或鎂的重炭酸化物大概相似.這個發現,也可連帶的解明兩種事情:因爲(I)天然鐵水(chalybeate water)的來歷;(II)鐵鏽的生成;都含有鐵被炭酸消化的意義.就鐵鏽之例而言,其中物理的和化學的變化本來非常複雜,然大概可說是:鐵在含有濕氣之空氣中氧化後,又被炭酸氣溶解,於是成重炭酸鐵;及重炭酸鐵再行氧化,則變爲氫氧化鐵或氧化第二鐵,同時放出炭酸氣,故能使鐵繼續消蝕不已.

71.1774白格門證明炭酸氣水有酸性——包宜爾嘗說酸質能使藍色石蕊變紅.白格門應用此試法於固定空氣的水溶液,見其能使藍液變微紅色.他又用試驗知此水溶液稍有酸味.所以白格門叫固定空氣爲 aerial acid, 並於1774年作一論文,詳細論其品性.他又知固定空氣比空氣重,並能溶於水,但尚不知其是個化合物.其實炭酸氣的組成是炭和氧,必等到1774年十二月間,纔被賴若西埃證明呢.

72.一氧化炭 (carbon monoxide) 的發現,取法,和性格——一氧化炭,在歷史上不似二氧化炭的重要,故此處只連

帶的略講幾句.這個氧化物是1776年Lassone 用(1)氧化鋅加木炭,(2)普魯士藍(Prussian blue)加強熱,二法發現的.他覺其能燃,呈藍焰,而知其與尋常 inflammable air (氫氣)有別者,因其與空氣或氧氣混合後總不爆炸的原故.1801年 Désormes and Clément 曾用(1)木炭使炭酸氣還原法,(2)木炭使水汽分解法,製取一氧化炭.此二方法,前者是製造 producer gas,後者是製造 water gas,的基礎.

73.容量上和重量上兩種氧化炭的組成——1772普力司列和賴若西埃曾各證明木炭燃於空氣或氧氣中,除非等到用石灰水或鹼質溶液處理後,所有氣體的容量不變.這個現象,似乎有點奇怪,其實有個主要的道理,即二氧化炭含牠自己容量的氧氣.

炭＋氧＝二氧化炭

1容　　1容

我們用間接的方法,也可證明一氧化炭含一半牠自己容量的氧氣.Berthollet, Cruikshank, Désormes, 和 Clément 各自用試驗證明:1容氧化炭能吸收$\frac{1}{2}$容氧氣,變爲1容二氧化炭;化合前和化合後氣體的容量不變.至於從二氧化炭變爲一氧化炭則容量即增一倍.

一氧化炭＋氧＝二氧化炭

1容　　½容　　1容

二氧化炭＋炭＝一氧化炭

1容　　　　2容

關於牠們重量上的成分,最子細的和最精確的,要推Stas自己和他與Dumas的測定.這種測定的給料和算法,今講倍數比例時再說.此處單講二氧化炭的重量成分的另外一個算法——1820年Berzelius和Dulong的算法.

因爲氧氣的比重是空氣的1.1026倍,二氧化炭的,是空氣的1.524倍;但二氧化炭含牠自己容量的氧氣,所以1.524份二氧化炭中,含1.1026份氧和1.524−1.1026份炭.於是算出二氧化炭的重量成分:氧=72.35%;炭=27.65%.

第六章 氮和其化合物

74. 氮的名稱,發現,和分離——氮的西文名稱和其意義,可以列舉如下:

1. Phlogisticated air ——普力司列給的,因為他當氮為燃素飽透的空氣.

2. Spent air, spoiled air, 或 foul air ——許禮給的,指燃燒後無用,敗壞,或汚濁之空氣.

3."Nitrous air"——原來是 Mayow 給的,後來 Rutherford 沿用之.

4. Alcaligéne —— 法國 Fourcroy 給的,因為氮與鹽基性 (alkaline) 阿莫尼亞有關係.

5. Mephitis air ——賴若西埃其初給的.

6. Azote——賴若西埃後來給的.取無益於生命之義.

7. Nitrogen —— 1790左右英國人 Chaptal 給的,因為氮與硝(nitre)有關係.

8. Stickstoff ——德國的名詞;取窒礙呼吸之義.

前七個不過是歷史上過去的名詞,後三個是法,英,德現在通用的名詞.

氮氣在大氣中,雖然多於氧氣,但因其不很活潑,故必待氧氣發現後,大家纔漸漸地明白牠的品性.首先分離氮氣的

乃許禮,但 1772 Rutherford 也獨立的發現氮;並且他的發現,比許禮的發表早些.所以尋常認 Rutherford 爲氮之發現者.Rutherford 博士,是卜拉克的學生,也是 Edinburgh 大學的植物學教授.他證明動物呼吸於被閉空氣後,不但發生炭酸氣,並剩有一種特別氣體——氮氣.

他取這氣體之法,係讓動物在被閉空氣中呼吸後,再用苛性鉀處理,則炭酸氣被溶液吸收,變爲炭酸化物;所剩之氣體,偏與炭酸氣相似,有滅火和不助生命的品性,惟不溶於苛性鉀.

同年普力司列察知炭在閉於水上之空氣中燃燒時,能使1/5的空氣變爲炭酸氣,用石灰乳液(milk of lime) 吸收後,剩下的氣體,不助燃也不助呼吸.此氣體他叫 phlogisticated air. 但他其初不知道氣體是空氣之一成分;首先認氮爲空氣中一成分者,要推許禮(1777).

氧氣既然發現,又知道牠是空氣成分之一,於是設法吸收氧氣,就可發現空氣中之又一成分.這吸收氧氣之劑,1775 普力司列用的是氧化氮(NO),1777 許禮用的是氫氧第一鐵或燐.他們用這些方法取得的氮還算純潔.他們證明其較空氣略輕,和不助燃燒等品性.

75. 凱文第旭的生平 (Cavendish, 1731—1810) —— 凱文第旭名亨利 (Henry),英國人,1731 年十月十日生於法國之 Nice. 他和包宜爾一樣,都是貴族.他的父親是 Lord Charles

Cavendish,母親是 Lady Anne Grey,祖父是個公爵 (Duke of Devonshire),外祖父也是個公爵(Duke of Kent),所以他和包宜爾一樣,都有 Honourable 的尊稱.他和包宜爾都沒結過婚;他倆也都是理化大家(包氏更長於物理,凱氏更長於化學).但除此以外,他倆的個性,爲人等等卻絕對不同.

再說凱文第旭"是學者中極富的人,並且或者也是富人中極大的學者."他父親生前雖然每年不過給他500鎊,死後(1783)給他的遺產卻很多.他的 uncle 或 aunt 的大宗遺產也給了他.所以凱氏自己臨死的時候,約有一百三十萬鎊以上的財產!

凱氏二歲喪母;十一歲起在 Heckney School 讀書;十八歲時考入劍橋大學 (Cambridge University),1753 尚未畢業即離開那裏.此後十年之間,他大概到倫敦研究算學和物理,並將他父親的馬號變作試驗室,去做些試驗.他的城市公館在 Montague Place 和 Gower Street 旁邊,其中重要家具只是圖書和儀器.此處他不輕易讓人進去.他另有個圖書室在 Dean Street, Soho;他人可以去借書,他自己去看書時,也照樣每借一本先填一張借券.他所喜歡的住宅後來叫作 Cavendish House,係在 Clapham.他將樓下客廳作爲試驗室,樓上作爲觀象臺.除非出外參觀工廠或爲考察地質而旅行以外,他的終身工作是永遠不息的,星期日和其餘日子在他總是一樣宜於作工.所以從他所過的生活看起來,他簡直是個機械,不

過這機械是最有效率的!1810年三月十日他死於倫敦,年紀七十九歲.

凱文第旭身材長瘦,臉上帶着窮相和枯槁相,衣服是老式的,有時不很整齊.他的聲音尖利,最不好說話,說起來也遲疑艱澀得很,但是極其中肯.他一生所說的話,比隨便那位像他那麼大年紀的人說的都少些.有時他雖然向人說話,卻怕人向他說話!人家向他說話的時候,他常常突然離開,同時叫喊起來,好像恐嚇或驚擾的樣子.我們還有許多關於凱文第旭的故事,以下可分條敍述.

1. 皇家學會開會時,他常常到會,但照例總不開口.有位皇家學會會員說過:

"凱文第旭嘗同我們在一處大餐.他低着頭屈着身子進來,一手放在背後,并且脫下帽來(這帽永遠掛在一定的某木椿上)就坐下,對於誰也不注意.如果你想引他說話,他永以羞澀來拒絕……" Wollaston 說過:"和凱文第旭談話的法子是永遠不對他看,好像向空中說話的樣子,但仍恐怕未必能引動他呢."

2. 凱氏怕見生人.某天晚上正在皇家學會會長家裏開談話會的時候,有人將一位奧國朋友正式介紹給凱文第旭,說那朋友如何慕他的名,如何特別想認識他,那朋友并且說他所以到倫敦來者,大概爲的是或有機會與他面談.那知凱文第旭聽了一字也不回答,只管眼朝着地,心中七上八下似

的,最後見衆人中有個空當,就飛奔似的逃到門前,上了車,一直回家去了!

3.他也怕看見熟人,尤其是女子!他每天開個菜單,放飯廳桌上,好讓女僕照單預備,但不讓她與他見面,否則立刻將她辭去.他與他的銀子每年只見面一次,並且不過十分鐘左右

4.凱文第旭沒有交際.他偶爾爲科學上的關係,請位朋友到他家裏吃飯,他永遠用一個羊腿待客,別的菜幾乎一概沒有.有一天他請了四位客人去吃大餐.他的僕人問要預備什麼菜;他照例回答道,"一個羊腿."那僕人接着道,"但是那不夠五位吃的."他說,"那末預備兩個腿罷."

5.凱氏雖是百萬富翁,卻不知道錢是怎樣用法.他從沒捐助一文於公益事業.但有一次幫助過朋友一萬鎊.原來他的圖書室裏嘗用過一位僱員,不久也就走了.後來凱文第旭與某君偶然談及這位,他說:"呀!可憐哉此人,他現在好嗎,他的境況怎樣?"某君道:"恐怕很平常呢."凱氏說:"我頗惜之."某君說:"先生,我們希望你幫助他一點."凱氏說:"我,我,我嗎!我能幫他什麼?"某君說:"給他些生活的費用,他的身體不十分康健呢.""喂,喂,喂,一張一萬鎊的支票,那夠不夠?""嗷,先生,多了,多了."於是那支票也就寫了!

6.當他快死的時候,他將他的僕人叫到牀前吩咐道:"注意我所說的話——我將死了.當我果死,但必等到那個

時候,去到 Lord George Cavendish 那裏報告." 半點鐘後,他又將那僕人喊進來,讓他將所吩咐的話述說一遍,他然後說,"對了,將那啦芬特香水(lavender water)給我,去罷."及至又過半點鐘那僕人再進來的時候,他已與世長辭了.

76.凱文第旭的工作——凱氏不朽的工作有五:(1)氫氣的性格;(2)炭酸氣與水的關係;(3)水的組成;(4)硝酸的組成;(5)空氣中惰性氣體的存在;後三者尤其特別.除本書他處詳述這些試驗外,下段姑總論他的工作之大概.

凱氏的著作不爲不多,但其初他不肯公布於世.自1766年起,直至他死的前一年,他的論文纔不斷的發表.大概1766年以前,他有兩篇頗有價值的論文,但是他死後纔發現的.第一篇是關於砒和其兩種氧化物;第二篇是關於比熱和隱熱.1766他有"Experiments on Facticious Air"論文;1767有"Experiments on Rath-Place Water"論文;這兩篇講氫氣和炭酸氣,比以上兩篇重要得多.雖然,在所有他的論文中當以"Experiments on Air"爲最重要——水之組成,硝酸之組成,和空氣中惰性氣體之存在,都包括在這篇裏面——這種試驗是1781年起首做的,1784纔發表的.1783他有"An Account of a New Eudiometer"論文;用這個新製的器具,他做了很精密的測定,即空氣中永有20.83%的氧氣.1783,1786,和1788,他有三篇物理上的論文.他對於熱爲實在物質之說很不贊成,但認爲物體質點內部之運動.1788他有論文講酸與鹼之中和,

這是 Richter 的當量表(1792)之暗示.1798 他有 "Experiments to Determine the Density of the Earth" 論文,其結論是地球比水約重五倍.

凱氏是燃素學派之一.當用金屬與酸反應時,他不知道氫係從酸得來,而仍誤認爲從金屬得來.他其初又認氫氣即燃素.後來改變宗旨,說氫氣是燃素加水.雖然如此,他明白承認賴若西埃的氧氣,猶之乎燃素,也能解釋許多化學現象,不過他於此等處不肯驟然變其觀念而已.

77. 1784 凱文第旭對於"Phlogisticated Air"的試驗——氮氣這樣東西,雖然賴若西埃起首當作簡單物體,但過了許多年後,大家還不信牠是個原素.兌飛和白則里尙且當牠是某原素的氧化物;差不多到1820,這觀念方纔打破!

讀者注意:現在的氮,固然可算是原素;凱文第旭之所謂 phlogisticated air, 在1895以前,許多化學家也都當牠一個原素,惟精密審慎的凱文第旭,偏說"在 phlogisticated air 一名詞之下,或實在有許多各異物質混在一處,這是很可懷疑的事."於是他用過剩氧氣與空氣混合,使電火花(electric sparks)通過之.再用苛性鉀吸收發生之氣體,至容量不復減少爲止.最後用 liver of sulphur K_2S_5 吸收剩下來的氧氣.他居然找出"空氣的一個小氣泡"("a small bubble of air")——其實不過佔 $\frac{1}{120}$ 的原來 phlogisticated air 的總容量——竟與其大部分有了差異!竟於最後剩下來不被吸收!他的判斷,是:——

"我們大氣中各有一部分的 phlogisticated air 與其餘的不同,又不能變爲(硝)酸,我們可穩穩當當的斷爲不能多於其總容量的$\frac{1}{120}$."

此處所引的區區"一個小氣泡,"說起來好像太覺麻煩,太不打緊,無怪過了一百多年,也無人去理會牠!那知道就是近世 Rayleigh 和 Ramsay 發現許多希罕氣體的張本呢!原來大發現家,有時在乎能見其大,有時在乎能見其小.惟其小處不肯輕輕放過,所以試驗時既能得準確結果,又能下確鑿判斷;所以能成個純粹科學家.凱氏的 phlogisticated air 的試驗,不過是能見其小的一個最好模範罷了!即使就容量論,凱文第旭說的是$\frac{1}{120}$, Ramsay 測定的是$\frac{1}{84}$,這不過因爲器具上的分別,不能說凱文第旭試驗得不精確.

78. 1781 凱文第旭從氫氧二氣發現硝酸的試驗——硝酸是 Geber 時代已經知道的東西,怎麼到了1781還說牠的發現呢?要知此處所用的發現二字,是表示一個令人驚奇的事情,是加重的表示偶然觀察出來的意思.原來1781年頃,不但氫氧二氣都發現過了,連水的合成試驗,也經普力司列和凱文第旭用燃氫於空氣中的方法,先後做過.照凱氏的試驗,如此所得之水——135格林——本來無味無臭,蒸發到乾也沒有顯然的渣滓;及他不用空氣而用氧氣,並且用過剩的氧氣——37000立方格林(grain measures)的氫和19500的氧——通電使炸時,他所得30格林的水,不但頗有酸味,並且用 fixed

alkali 使之飽透後,再蒸發之,他居然得到差不多 2 格林的硝.所以他斷定這水中含有硝酸.但是純潔之氫氧二氣被炸後不會發生硝酸.所以他進一步判斷:那所有之混合氣體攙雜的有少許氮氣在內.原來氮與過剩之氧化合先後成氧化氮和過氧化氮 (NO 和 NO_2)二氣,及過氧化氮溶於水中,則得硝酸和亞硝酸.

凱氏屢次試驗的結果,是:(a)當空氣與氫氣化合時,雖多用空氣,所得的水沒有酸味;(b)雖直接用了氧氣,若所用的只有2%的少量過剩,仍然沒有酸味;(c)在又一方面,只要直接用大過剩的氧氣,無論氧之取法如何——不必從硝酸化物——常常發現酸味.

從這些結果,我們知道硝酸的生成,有兩個必要情形:第一是高溫度;第二是不但過剩,並且須大過剩的氧.

79. 1784 凱文第旭從空氣製取硝酸的試驗——凱文第旭還有一個重要試驗,此處可以鄭重介紹.近年來化學界和化學工業界不是盛談大氣中氮氣的固定法嗎?歐戰中這法不嘗大顯其功效嗎?這法是利用電火花所生之高溫度,使空氣自己變成硝酸.要知這法是脫胎於凱文第旭的詳細試驗,而其種子則是普力司列種的!

原來(1778?)普氏嘗將某容量空氣閉於管中,使與石蕊試液相接觸,用電火花通過之,見空氣之容量減少,而試液變紅色.但普氏假定試驗時有炭酸氣發生,故試液現紅色;凱文

舒旭纔證明使試液色紅者,不是炭酸氣,而是硝酸和亞硝酸

凱氏將空氣閉於汞上,重做普力司列的試驗,所得結果,有的也是一樣;不過凱氏的試驗,較普氏的更加詳細:(1)凱氏嘗用石灰水代石蕊,爆炸後察知毫無白色沈澱,而空氣則減去$\frac{1}{3}$;(2)他用苛性鉀(soap-lees)時,察知容量之減少,比用石灰水時更快;(3)他察知若單用"azote"或單用純氧,與苛性鉀相接觸,通以電火花,容量所減很少;(4)若用五分氧和三分空氣,即$5+\frac{1}{5}\times3=5\frac{3}{5}$氧和$\frac{4}{5}\times3=2\frac{2}{5}$氮,或7容氧和3容氮,則空氣幾乎完全消去,再將溶液蒸發至乾,即得1.4格林的鹽.這鹽與同量苛性鉀用硝酸飽透後所得之硝之重,幾恰相等.又照紙醮這鹽液燒時的樣子,知道鹽是純潔之硝.(不過有一部分的酸,是亞硝酸,其鉀鹽是亞硝酸鉀,也是凱氏所知道的.)

80.硝酸分解時所生的氣體——硝酸單獨加熱或與金屬反應時,均易分解.分解時所生氣體,計分八種:(1)氧;(2)過氧化氮;(3)氧化氮;(4)亞氧化氮;(5)亞硝酸;(6)氮;(7)阿莫尼亞;(8)氫.單獨加熱時所生之氣體,尋常只有前三種,而與金屬反應時,除氧外,上列氣體,實際上都可發生.至於究竟發生何種氣體,須看(i)硝酸之濃度;(ii)溫度;若與金屬反應,還看(iii)金屬之品性.大概無論單獨加熱或與金屬反應,過氧化氮多從濃硝酸,氧化氮多從稀硝酸,發生.氫氣只當用鎂或錳時發生;而此二金屬與稀酸,則生阿莫尼亞和氫的混合氣體

1777許禮和普力司列對於硝酸分解之研究,有可供我們參考者.普氏說:

"鐵在硝酸中的溶解,人皆知有氧化氮;但若其初不加熱,當氧化氮完全發生之後,始用燭將溶液熱之,則又有氣體放出.此種氣體,有特別可燃性;如講亞氧化氮時說過的(84節)."

"我又曾直接用鋅和錫取得這種氣體."

"當我只用很稀薄硝酸來溶解鋅時,……我取得的沒有別的氣體,只有一種;燭燃其中,發更大焰,并且這反應所發生的,自始至終,都是這種氣體."

許禮 1777 年的論文 "On Air and Fire" 中,說硝酸被 inflammable substance 分解後,除過氧化氮和氧化氮外,尚有氧和氮兩種氣體放出.

81. 1772 普力司列對於氧化氮的取法和品性——1600 左右 van Helmont, 1700 左右 Hales, 雖已先後偶然的發現了氧化氮,但不知牠與其他氣體的分別.1669 Mayow 固然用鐵和硝酸取了氧化氮;1671 包宜爾固然知道氧化氮與空氣接觸即有紅烟發生;然而他們對於這個化合物,總覺不甚了了.與文第旭也不十分明白氧化氮的取法和品性.所以發現氧化氮的人,要推普力司列.

普氏將許多金屬——銅,鐵,錫,銀,汞,黃銅,或其他——溶於硝酸,用水上集氣法,取得一種無色氣體.他又子細考察這

氣體的品性,知此氣能滅火,不助呼吸;但與炭酸氣不同者:(1)幾乎不溶於水;(2)石灰水遇之不生沈澱;(3)綠礬冷液,能溶此氣體至其容量十倍以上,還沒能透這氣體的名字,普氏所給的是 nitrous air; 佐發和蓋路賽叫作 nitrous gas; 1816 [illegible]首改用現在的名字 nitric oxide.

82 1772--74 普力司列對於氧化氮與尋常空氣或與氧的化合——此外氧化氮還有個特別品性,在乎與尋常空氣或氧氣之化合,因爲(1)原來無色氣體,化合後忽然變爲棕色;(2)原來氣體幾乎不溶於水,化合後則溶解甚易;(3)所用氣體,化合後容量大減.普氏尤注意容量上的關係,說這個品性,可以利用來測定空氣之好壞:

"這種氣體的品性中最奇特者,是與些空氣混合後,容量大減,同時發濁紅或深橘色和許多熱量.……"

"這氣體與尋常空氣混合後,其容量之減少,並非原來兩種氣體各減相等之容量.……大概是空氣容量減去五分之一,氧化氮減去能生這個變化所必要的容量,這必要的容量,據我多次試驗找出的,大概是原來空氣之容量的一半."

"要比這個試驗更可驚奇的,我幾乎不知道了;這個試驗,表示一種空氣好像吞噬另外一種空氣,但是其容量不但毫無增加,偏偏減去許多呢."

"氧化氮單單對於尋常空氣或適於呼吸的氣體,方

能有這種發泡 (effervescence) 和容量的減少,還是非常可以注意的事情;而且據我從多次觀察所能判斷的,這發泡和容量的減少,與適於呼吸的程度,如果不能恰準,至少也有差不多的比例.所以空氣之好壞,用這方法來辨別,比用放小鼠或任何別的動物於其中來呼吸的方法更精確許多."

83. 1772 普力司列用氧化氮試驗空氣的好壞——1772 普氏試驗空氣的好壞.其方法如下:

他用大約盛水半兩的小瓶——叫作 the air measure——裝滿正要試驗的空氣,倒入徑約半寸的圓筒,然後加入等容的氧化氮,有時或二倍之.他說"我相信最純潔的 dephlogisticated air(即氧氣)所需的氧化氮,不能多過於前者(即氧)容量的二倍."所以照此種容量的比例,化合後大概有過剩氧化氮.他所以用過剩氧化氮者,因要使空氣中的氧可以完全化合.

其次他將此混合體移入於一個玻管——現在仍叫作 eudiometer——長三尺,寬三分之一寸,管上按 the air measure 劃分,並細分為十分之一和百分之一;每百分之一的容量,約佔六分之一或八分之一寸.最後倒立此管於水上,使管內外水面等高,視其容量減少若干.

如此試驗的結果,稍有差異.所以他於1772認他自己書房中的空氣,稍遜於外邊的;York (shire)的空氣,稍遜於Leeds

的.其實照後來(1783)凱文第絀的試驗,尋常空氣的成分,非常一律.普氏所得的差異,只算是偶然的事.

雖然,普氏所用的工具,是當時非常有用的工具,普氏的方法,是當時精細的方法.爲什麽呢?因爲1774他從紅色氧化汞取得氧氣時,拿來使與氧化氮化合,他找出那氣"有五倍最好的尋常空氣的好法!"

84.1772 普力司列的亞氧化氮的發現——普氏嘗用鐵屑和硫黃條(brimstone 商品中硫的名字)或鐵屑自已,爲使尋常空氣減氧之劑.及用此劑與氧化氮反應,則得一種新氣體,即現在之亞氧化氮,他叫 diminished nitrous air. 欲知這名詞的意義,須讀普氏自述的一段話:

> "鐵屑與硫黃條加水混合成糊,用以處理與氧化氮混合的尋常空氣,或用以處理氧化氮自已,容量各有減少.但尋常空氣所減,不及單獨氧化氮所減之多;尋常空氣只減1/5或1/4,但單獨氧化氮所減如此之多,所剩者不過原來的四分之一而已."

普氏所最驚異者,在乎鐵屑本用以使尋常空氣減氧,而今竟使惰性之氧化氮有了似不可能的品性,即變爲一種新氣體,一方面燭可自由的燃於其中,一方面偏又最有害於動物——小鼠放入其中立斃!

又亞氧化氮與氧化氮不同:氧化氮不溶於水,而亞氧化氮易溶於冷水.所以亞氧化氮最妙是在汞上收集.如此收集

之氣體,助燃之力,幾乎與氧相似.

85. 1776 普力司列對於過氧化氮的試驗——NO_2 或 N_2O_4 所代表的氣體,名目很多.普氏叫作"nitrous acid vapour;"兌飛(1800)叫作"nitrous acid gas"; Gay-Lussac 當1809年叫作"nitric acid", 當1816年卻叫作"nitrous acid"; 1850以後,纔有"nitrogen peroxide"一個名詞,但 Lowry 的書中,偏又給牠起個"nitrous fumes"名字.現在我們最好叫牠過氧化氮(nitrogen peroxide)就得了.

製造或分解硝酸時,每有過氧化氮的生成,而且牠在2? C.以上,成棕色氣體,故其生成極易辨認.但此氣體極易溶解於水,有蝕物毒性,故普氏以前,對於此氣體尙無詳細的研究.1776 旣收集此氣體,復試驗其品性,他說:

> "我預備一個玻管,長三尺,寬約一寸,一頭封閉,一頭用磨平玻塞塞之.因過氧化氮比尋常空氣重許多,故我不難將此管裝滿,將塞塞上;我觀察出來此管之一部分被我手所握住者,分明顯出比任何其餘部分更紅的顏色.……最熱的部分,顏色最深,不論管子如何傾法……我用此管和其中的氣體屢次常試後,見顏色淺深相間,放寒之或冷或熱,……這實在是個奇到現象;尤其如此者,冷時管中幾乎透明無色,可見顏色之變遷,全由於溫度."

普氏製取不純的過氧化氮的方法,是用鉍與硝酸的反

應.他對於這氣體如此有興趣,常將牠用小瓶裝好,放衣袋中好試給他的朋友看!

86. 1799 兌飛試驗亞氧化氮的品性——亞氧化氮的取法很多.普力司列所用的,上文已經說過;然其最簡便的,是用乾燥硝酸錏加熱.此法是1785 Berthollet 發現的.1799兌飛用此法取得亞氧化氮,子細試驗之,其結果可列舉如下:

1. 燭燃其中,發光亮火焰和爆炸聲音.

2. 正燃之燐,放入後,燃的格外利害.

3. 微呈藍焰之硫,放入卽滅;但盛燃之硫,放入後呈更好看的火焰,有玫瑰色.

4. 正燃木炭放入後,比在空氣中燃的更盛.

5. 將細彎鐵絲插於木塞,燃着後放入亞氧化氮瓶中,則鐵絲盛燃,發生光亮火花,與在氧氣中燃燒相似.

6. 預先煮沸之水,易於吸收亞氧化氮;若將已吸收亞氧化氮之淨水煮沸,則亞氧化氮放出,其性不變.

7. 亞氧化氮稍有甜味.臭很少,並不討厭.

8. 與氧氣或氧化氮混合時,容量不變.

此外亞氧化氮還有一二奇怪個性.本來這氣體被人當作有毒,1799兌飛始親自證明其不但無害於人,並且能使人高興起來,大笑不止!甚至呼吸這氣體十六 quarts 之後,他就在試驗室裏跳舞起來!從此亞氧化氮又有笑氣 (laughing gas)之名.

兌飛還有個發現:有一天他將他的牙齒,叫作 dentes sapientiæ 的,拔掉後,痛得非常利害!正在最痛的時候,他拿亞氧化氮來呼吸幾下,覺着痛苦立刻輕減,不久神經一變,居然快活起來!及至再感痛苦時,神經已恢復常度,牙也治好了!所以笑氣常是牙醫生的麻藥.

87.1800 兌飛測定重量上和容量上亞氧化氮的組成——氧化氮,亞氧化氮和過氧化氮三種,普力司列都製取過,其成分兌飛當1800年都測定過.他第一測定亞氧化氮的成分:方法係先從硝酸錏製取純潔亞氧化氮,次將

"10立方英寸的亞氧化氮,放入含有乾燥水銀的瓶中,瓶上劃分至0.1立方英寸.經過水銀,將一塊重約1 grain 的木炭,其中的氫氣曾經加熱驅除過,趁其微溫,介紹入瓶,看不出氣體的吸收."

"溫度46°時,將火鏡之焦點射木炭上,那木炭立刻發火,盛燒約一分鐘,氣體的容量遂增加了.盛燒已過,再將焦點射木炭上,則繼續燃燒近十分鐘,程序(process)乃畢."

反應以後,瓶中的混合氣體,為發生之炭酸氣和游離氮氣和未被分解之亞氧化氮;俟壓力和溫度復原後,共佔容量12.5立方英寸.再用阿莫尼亞吸收炭酸氣,用水吸收亞氧化氮,於是各種容量,一齊知道.計已分解的亞氧化氮為5.2,未分解者4.8立方英寸;已分解者變為炭酸氣2.4,和游離氮5.1

立方英寸.

從以上給料,又從該炭酸氣中氧之重量,和亞氧化氮的和氮的比重,兌飛乃算出亞氧化氮重量上的成分:氮=63,氧=37%.

至於其容量上的成分,尤易算出.因爲1772普力司列和賴若西埃已經知道炭酸氣之容量,即其所含氧氣之容量.那末從5.2立方英寸的亞氧化氮,旣然得到2.5立方英寸的炭酸氣和5.1立方英寸的氮,卽知5.2立方英寸的亞氧化氮中,含有2.5立方英寸的氧和5.1立方英寸的氮.然大概而言,卽亞氧化氮中含其自己容量的氮和一半自己容量的氧.

88.1800兌飛測定重量上和1809蓋路賽測定容量上氧化氮的組成——1786普力司列曾察知鐵在氧化氮中用火鏡加熱時,鐵之重量加增,同時那氣體之容量減半,性似空中之氮.若用木炭代鐵,則發生炭酸氣和游離氮氣;此與木炭燒於亞氧化氮中相似.但是普氏的結果很不精密.1800兌飛重做這試驗,找出15.4立方英寸的氧化氮,用火鏡加熱四點鐘後,發生炭酸氣8.7和游離氮7.4立方英寸.於是他依上述運算的道理,算出氧化氮重量上的成分:氮=43.5,氧=56.5%.

其容量上的成分,自然可說是15.4立方英寸的氧化氮含有氮7.4和氧8.7立方英寸.不過照這種數目,我們只知道氧化氮中含一半牠自己容量的氮而頗少些,和一半牠自己容量的氧而頗多些.那末這種結果,毫無簡單整數的關係.等

到易燃金屬如鉀,鈉者被兌飛發現之後,蓋路賽纔於1809年用鉀來仔細試驗,找出鉀燃於100分氧化氮中,所剩氣體,恰爲50分的氮.於是纔知道氧化氮中含恰好一半牠自己容量的氮和恰好一半牠自己容量的氧;換言之,氧化氮和其constituents的容量比例,恰爲1:½:½或2:1:1.

89. 1800兌飛測定重量上和1816蓋路賽測定容量上過氧化氮的組成——測定氧化氮的和亞氧化氮的成分易,而測定過氧化氮的成分難.因爲過氧化氮不但不能在水上或汞上收集——易溶於水,對於汞有氧化作用——而且其成分有 N_2O_4 和 NO_2 的不同.1800兌飛將氧化氮和氧先後加入於抽空(exhausted)瓶中,分別秤之,算出過氧化氮重量上的成分,是大概氮=30%,氧=70%.不過他的試驗很不精確,此處不必多講.

1816蓋路賽始測定容量上過氧化氮的成分.其法係做兩類試驗:(I)加過剩之氧於某容之氧化氮;(II)加過剩之氧化氮於某容之氧;而各觀察其混合氣體之收縮.他算出的結果,是無論過剩之氧與204容之氧化氮,或過剩之氧化氮與100容之氧所生的收縮都相等——192容.於是他推知100容氧與204容氧化氮化合,成304−192=112容過氧化氮.就大概整數言,或可說是100分氧與200分氧化氮化合,成100分過氧化氮.換言之,過氧化氮中氧化氮與氧之容量比例,大概是2:1.但因上節說過2容氧化氮中,含有1容的氮

和1容的氧,故過氧化氮中,若改用氮與氧之容量比例,就變成1:2.

讀者切記:蓋路賽試驗所得的過氧化氮,大部分是無色的N_2O_4,但也有些棕色的NO_2.故其實在數目上的關係沒有如此簡單者,并非他試驗上的錯誤;豈但不是錯誤,反見其特別精細呢!

90.硝酸和亞硝酸的辨別——氮的酸質,其初知道的只有一種,就是硝酸.硝酸是點金時代重要的溶劑,但牠的成分,知道的很晚者,一半因為氧和氮雖然相繼發現,而氮之究竟個性,多未澈底了解;一半因為昔時製取的硝酸,往往不純.純潔硝酸本是無色液體,其在高溫度取得者,有一部分放出過氧化氮,溶於其餘部分,成所謂發烟硝酸(fuming nitric acid),微帶有紅黃色,或棕色.1787以前,無論顏色深淺的硝酸,都叫作„nitrous acid",甚至過氧化氮自己,有時也叫這個名字.許禮,凱文第旭,普力司列,和賴若西埃始先後承認氮之酸質有強和弱的兩種.強者現在叫硝酸,弱者叫亞硝酸.

1768許禮用可燃(inflammable)物質,使無色硝酸還原,得亞硝酸.他又發現將硝燒至紅熱,使之熔解約半點鐘後,則得亞硝酸鹽.此鹽在空中有潮解性,加酸則立刻有亞硝酸放出,這都是許禮試驗過的.

1784凱文第旭也發現一個事實.本來硝酸化物中,加上銀溶液($AgNO_3$)沒有什麼反應;但他找出將硝強熱後,再加

銀液,則有沈澱析出,是為亞硝酸銀;因硝被強熱後,已變為亞硝酸化物的原故.

既然現在的硝酸當時叫作"nitrous acid",許禮和凱文第旭乃叫其亞硝酸為燃素化硝酸 (phlogisticated acid of nitre).1787 法國各化學家審定名詞時,始將現在的硝酸叫作 nitric acid, 其鹽叫作 nitrate; 騰出 nitrous acid 一名詞,移給現在的亞硝酸,其鹽叫作 nitrite.

91. 1776 賴若西埃對於硝酸的分析和合成——賴若西埃對於硝酸所做的兩種試驗——分析和合成——其結果都很有錯誤.雖然,讀史者不當以成敗論人!在賴氏的分析,其方法大有可取;在其合成,本來也是個特別困難問題.

他的分析方法,可分三步:(1)用汞溶解於硝酸,使變成硝酸汞;(2)使硝酸汞分解成氧化汞;(3)使汞還原;而將每步發生之氣體分別收集之.

他的合成方法,係用若干容量的氧化氮和若干容量的氧,使互相化合後,溶解於水,視容量減少若干;再將所得之酸性溶液,加鹼質蒸發,得固體鹽後,再進而試之.

92. 1816 蓋路賽測定硝酸和亞硝酸的成分——賴若西埃對於硝酸或亞硝酸的試驗,既然可算失敗,兌飛和多頓(Dalton)的,也沒正當結果,那知蓋路賽竟於1816——恰好在賴氏試驗後四十年——不但對於硝酸和亞硝酸,連所有各氧化氮的化合比例,都有大告成功的測定或比較!本來氧化

氮和氧在水上相化合後的產物,尋常總是混合的硝酸和亞硝酸,而某容的氧所需之氧化氮,多寡不能一定:

據賴若西埃, 氧:氧化氮 = 100 : 187

據多頓, = 100 : 130 至 360

據兌飛, = 100 : 133 至 300

所以用這方法來估計氧氣則可,用來測定發生二酸中氧化氮和氧的比例則不可.惟蓋路賽說,當氧化氮與氧化合時,容量之吸收所以不同者,視乎三種情形:(1)管之直徑;(2)混合之遲速;(3)混合之次序.這種說法,很覺得離奇古怪.偏偏他能用這二氣體先在苛性鉀上混合,得純潔亞硝酸,次在水上混合,得純潔硝酸;這是何等巧妙!況且他能測定每一酸質生成時,兩種氣體各有下列的正當比例:

在硝酸中,氧:氧化氮 =100 : 133 或氮:氧 =100 : 250

亞硝酸中, =100 : 400 =100 : 150

這是何等聰明!

再者,五種氮的氧化物中,氮與氧之比例,雖然1777許禮已有預料,等到1816,蓋路賽纔將牠排成一表,略如:

	氮	氧
亞氧化氮	100	50
氧化氮	100	100
無水亞硝酸	100	150
過氧化氮	100	200
無水硝酸	100	250

換言之,五種中氧之比例,是 1:2:3:4:5. 這種事實,不但是蓋氏自己的容量定律的極好佐證,並且在多頓的原子學理的觀念上的確有很大的效用呢!

93. 阿莫尼亞(氨)的發現,品性,組成和合成——1727 Hales 用氯化錏在水閉曲頸瓶中與石灰一同加熱,只見水被吸入瓶中,而不見氣體放出. 1774 普力司列重做這試驗,但用汞代水,於是氣體的阿莫尼亞——他叫作 alkaline air——纔被他發現.他並找出牠的重要品性,溶度(1容水溶解836容氣體),和可燃性.

普氏又找出阿莫尼亞用電火花通過時,其容量加增很多,變爲兩氣體.一種可燃是氫氣;又一種他叫作 phlogisticated air, 他知牠佔最後容量 $\frac{1}{4}$.後來 Berthollet (1785), Austin (1788), H. Davy (1800),和 Henry (1809)繼續研究,將這事格外證實,知道 2 容阿莫尼亞能被電火花分解爲 1 容氮氣和 3 容氫氣.於是阿莫尼亞的組成,乃有容量上的精確測定.

普力司列旣然發現了氣體的阿莫尼亞,就想到牠與氣體的氯化氫——他於1772年發現的,他叫作 marine acid air——品性相反;若使之互相化合,或者可生一種中和氣體.實際上他找出二者一相接觸,立刻發生白色固體,即氯化錏.

氨可用氮和氫直接合成,雖然早已知道,但此係可逆反應,困難甚多.直至 1908 年德國 Haber 用高溫度,大壓力,和特別接觸劑,氨之合成方告成功.歐戰時德國甚利用此程序.

第七章　氧和其學說

94. 普力司列的平生 (Priestley, 1733—1804) ❶——普力司列名 Joseph, 英國人, 1733 年三月十三日生於 Fieldhead, 離 Leeds 約六英里. 他父親是個 cloth-dresser, 他母親當他七歲時就死了, 所以他少時多靠他的姑母撫育. 普力司列身體夙弱, 所學未免散漫而範圍廣博, 尤長於語言學. 他姑母天性仁慈, 教導有方, 又以篤信克利文教旨 (Calvinism) 之故, 於令普氏在一非國教學校 (Dissenting Academy) 專門習宗教學. 三年之後, 普氏在 Needham Market (Surrey) 做某牧師的助員, 以口期不悅於衆, 至於一貧如洗; 打算以文學和算學在私塾課徒, 竟沒有跟他學的! 不料數年後他漸露頭角, 再到 Needham Market 的教堂宣講的時候, 大衆則"前倨後恭", "碧紗籠詩"矣!

普力司列此後在 Nantwick 做牧師凡三年. 1761 Warrington 之非國教學校聘他教法, 意, 希臘, 拉丁, 希伯來各語文, 有時並講演名學, 法學, 歷史學, 演說學, 解剖學等等. 1764 Edinburgh 大學贈他博士學位, 1766 皇家學會舉他為會員. 此時他已認識 Benjamin Franklin; 因其勸助, 他纔研究科學, 他才

---

❶ 本節和下節普氏的工作乃從作者原來的化學家普力司列傳稍加刪改而成, 故有文言和白話雜用之處. 原作見八年五月北京高等師範學校理化雜誌第一期, 讀者可以參閱.

著"電學史".此書於1767年發表後頗受歡迎,其中也有些新穎之點爲普氏所觀測者.1767至1772 Leeds某教堂又請他做牧師,凡六年.

普力司列本幾乎終身以傳教爲業者,其所著關於宗教的書籍也很多,但從1772至1779七年之間,他卻做Shelbourne伯爵的"文伴"(Literary Companion),替他管理圖書.普氏就利用這種職務之多暇,肆力於化學之研究.於是他的六卷著名作品"各種空氣之試驗與觀察"("Experiments and Observation of Different Kinds of Air")自1774年起陸續出版.當他發現氧氣不久之後,他嘗隨伯爵游歷大陸;在巴黎時,他嘗與Lavoisier相會,并以其發現告之.

1780普力司列與伯爵告辭❶,而赴Birmingham,仍做牧師者十餘年,Birmingham有所謂圓月會(Lunar Society)❷者,乃八九位同志組織的一種科學會,略與那"Invisible College",即後來的皇家學會相似.普氏到了那裏,自然加入這個團體,與一些學者爲友,他自己並且說這是他生平最快樂的時期.那知因爲宗教之派別及政論之關係,普氏大爲時人之所忌.恰好1791年七月十四日,法國革命紀念日,他有表同情於法國革命之嫌疑;因此保教和保皇黨人以"耶教與英王"("Church and King")相號召,羣起攻擊普氏,竟至暴動,直襲

❶ 伯爵待他很優,此後又贈他年俸一百五十磅終其身.

❷ 此會每月輪流在會員家中開會一次,日期訂在最近圓月之星期一,以便散會時大家乘月而歸,故名.

普氏的住宅.當其友人倉皇告警時,普氏正與家人從容安坐,以爲"天下本無事庸人自擾之",及至他和他的妻子逃入鄰家僅以身免的時候,則見其住宅,圖書,儀器等盡付一炬!他的損失單中估計的是三千六百餘鎊——後來政府賠償了二千五百餘鎊——其實有些圖書儀器在化學史上或者竟是無價之寶,然而普氏仍以泰然坦然處之!無奈當時政府對於他的情勢如此緊張,他其初逃匿倫敦,最後則不得不以六十老翁出亡美國了!他於去國時有個宣言,其中如怨如慕,如泣如訴,令人感慨繫之!並令人想見其爲人!

普力司列於1794年四月八日從倫敦上船,於六月四日纔到紐約.他的兒子原來已住美國之 Northumberland, 至是他就往依其子.有勸其入美籍者,普氏輒拒之曰:"我既生爲英國人,則死當爲英國鬼;結果如何,聽之命耳." Philadelphia 大學曾請他擔任化學教授一席,紐約某教堂也曾請他擔任牧師一席,他都辭而不就.他自此謝絕時事,專門著述,並稍稍從事於化學試驗,可惜他老來更相信燃素學說了.他在美國過了十年,直至1804年二月六日纔安然長逝,享年七十一歲.

天下事有一時之是非,有千古之是非.當普力司列子身出亡時,政潮洶湧,學者藎禍,其不死者幸也!而孰知1874年八月一日——那年是普氏死後七十年,那天是他發現氧氣之日——無論其本國或外國,無論崇拜科學者或信仰自由者,都紛紛開普力司列的紀念大會!在英則有普氏的鑄像特立

於 Birmingham，在美則化學家羣集於普氏之孤墳而同申其嚮往！何哉？除普氏在化學上的事業略如下節所述外，普氏之人格，固自有其不朽者。他天性豁達，胸襟灑脫，而其熱腸亮節尤能不爲外界所移，患難之際，精神倍覺振發。因其不愧不怍，不怨不尤，故每睡輒安，就寢後幾忘人間事。他本來不甚強健，然自謂："我之體質良適於學問生涯，雖少弱，不特不足爲病，我反引爲幸事者。因自恃少壯而血氣用事者，以我觀之，往往不能具體會事理之精細心；精細心者，於一己之存誠及事業上均大有作用者也。"普氏喜靜，愿猝間不能治事，若自覺時間從容，則甚敏捷；妻子之前，著述自若，得閒輒告語之。此其爲人之大略也。

95. 普力司列的工作——普力司列幾乎始終以宗教爲業，上文已經講過；他的化學上的工作完全是自動的研究。他的著作共有 108 種，其中講宗教的他自謂爲生平得意之作。雖然，他的不朽事業只在化學；他的不朽作品只在"各種空氣之試驗與觀察"。

今之所謂氧氣或酸素者，非普力司列之 dephlogisticated air 乎？今之所謂笑氣 (laughing gas) 者，非普力司列之 diminished nitrous air 乎？今之所謂過氧化氮（NO_2）者，非普氏時常藏之懷中持以示友者乎？今之所謂蘇達水或啮嘲水者，非普氏創製以療貧血病 (scurvy) 者乎？不但如此，無形氣體之中，如鹽酸氣，如阿莫尼亞，如二氧化硫，如四氟化矽，皆化

學試驗室中極關重要之物品,那一個不是普力司列所不期而遇俯拾即是者乎!雖然,普氏所用之工具,不過火鏡一柄,水槽一個,圓瓶十數,及水銀若干而已,何以竟能有此種種之大發現!除本書他處分別論及者外,以下可約略言之.

普力司列在化學上的事業當以"固定空氣",即炭酸氣爲起點.他嘗聽說 Black 發現過此氣.當他住在 Leeds 的時候,雖然尚未專習化學,亦無力購置化學書籍儀器,但以鄰近有個造酒廠,常得大宗炭酸溶液可資試驗,因此備悉其性格.所謂蘇達水或嗬囒水者,其中本無蘇達,不過炭酸氣溶於水中而成;普氏即於此時發明之,知其有益於衛生.因爲這種貢獻,皇家學會嘗贈他 Copley 紀念獎章.

尋常總稱普力司列爲"水槽化學之父" (the Father of Pneumatic Chemistry). 其實水槽這樣東西簡單得很,不過普氏以前還無善於利用之者,以致多種重要氣體無從收取,無從發現.普氏不但利用水槽,并介紹以汞代水❶,凡遇氣體與水疑有任何變化時,無不借助於汞.即如鹽酸氣體者,凱文第旭常失之交臂者也;阿莫尼亞者, Hales 所熟視無睹者也;一自普氏以汞代水,他不但於1772發現了"marine acid air"和1773—4發現了"alkaline air",并且因爲要配合他的"neutral air",氯化錏還有了合成的法子.普力司列又從 vitriolic acid,

❶ 1674 Mayow 卽用水上集氣法. 1766 凱文第旭卽用水上集氣法.凱氏當研究固定空氣時,知其稍溶於水,乃介紹汞上存儲此氣之法.後來不久遂利用之.

卽硫酸,試取所謂"空氣"("air")者.不料因爲偶用汞槽之故,居然無意中發現硫酸與汞之反應,甚至鬧出玻管粉碎熱酸傷手的笑話!於是他居然第一次取出二氧化硫了!(134節)

要知普氏生平最大的發現莫有過於氧氣者.蓋自氧氣發現而後,化學史上乃有一個大革命和新紀元.雖然,讀者亦知此空前絕後之大發現,在普氏固以意外得之乎?這段歷史姑俟後來再講(97節).此處所當鄭重聲明者,卽:天下事機會之來,源源皆是,自非細心慧眼之人,往往習焉不察視而不見耳!惟普力司列不但用極簡單的手續取出氧氣,并能發現物與呼吸和燃燒之關係,所以在這個發現上他值得與許禮(Scheele)媲美.

且說動物和植物實在是息息相關的,彼所呼者此吸之,彼所吸者此呼之.同在太陽所照的底下,動物則吸入空中之氧氣,而呼出炭酸氣,而青色的植物無形中偏有分析炭酸氣之作用,炭則留下,氧則還諸大氣以爲凡有血氣者所取資.本來大氣彌漫,只有此數,幸賴動植之一呼一吸,互相長養,而後循環不已,清濁得宜.此皆造化之妙用,然而普力司列乃能觀察這種天然現象最早之一人.他嘗於1771年八月十七日燃燭於封閉瓶中,燭不久卽滅;後取薄荷一小枝置瓶中復封閉之,至月之二十七日,遂可另燃一燭於瓶而大佳.欲得雙管齊下之證明,他乃將燃燭後之氣體分爲二份,一份中放薄荷枝,一份中不放,數日後試之,第一份中燭能復燃,而第二份中不

能.此法他屢試屢驗.當他於1774年八月一日發現氧氣的時候,他又拿他自己和小鼠爲試驗品,因而證實氧氣與生理之關係(97節).

雖然,普力司列始終不能推闡其所發現以說明空氣之成分;換言之,空氣爲截然不同之二氣,氧和氮,所成.普氏則"知其一未知其二."他嘗於1771年試驗燃燒於鐘形瓶中,以石灰水處理,知所餘之氣不是炭酸氣,而不知其爲空氣之一大部分.他又嘗分析空氣,因其結果互有出入,遂謂空氣之組成隨天時和地方而異,及凱文第旭證明其有一定比例,其說乃定.

不但如此,普氏之固執燃素之成見,晚年愈甚.1803年他的"燃素主義成立了和水之組成主義駁倒了"(The Doctrine of Phlogiston Established and That of the Composition of Water Refuted)在美國出版,其中說法愈辯,與事實相去也愈遠.雖然,他自己曾經說過:"人愈巧者迷途愈深,鑄錯愈大."普氏固天下之巧者,那末,難怪他因爲未達一間之故,竟至鑄成大錯了!

96. 1772許禮的氧之發現和試法——普力司列底氧之發現,乃1774年八月一日的工作,而1775年出版的.在普氏兩年前,許禮已用各異方法,包括普氏的方法在內,發現過氧氣;不過許禮的論文"On Air and Fire"在他自己的發現四年後,在普力司列的兩年後,纔出版(1777).所以許禮和普力司

列同是氧之發現者.許氏的發現本來早些,普氏的卻也是獨立的.

許氏製取氧氣所用的藥品,共分七種:(1)從硝酸;(2)從硝;(3)從汞燼(mercuritus calcinatus per se);(4)從紅色沈澱(red precipitate);(5)從黑色氧化錳和硫酸或砒酸;(6)從炭酸化銀或汞;(7)從硝酸化鎂或鉀.汞燼和紅色沈澱,雖然都是氧化第二汞,但此處所謂汞燼者,乃從汞自己燼燒而得,所謂紅色沈澱者,乃將汞溶於硝酸,再將所生之硝酸第二汞,燒成紅色即得,或用和平或苛性鹼質使汞液沈澱得之.他的從硝取氧的試驗,足以證實 Mayow 的觀察——硝與空氣的關係.

許禮有幾個試法:(a)放鐵屑於潮溼瓶中,封閉之,經過若干時間後,鐵將被閉空氣中之氧氣吸去,變成鐵銹,剩下的只是氮氣;(b)放燐於閉瓶中六星期,或(c)燃燐於閉瓶中,其結果與(a)略同.根據這幾個試驗,他乃下兩個重要判斷:(I)尋常空氣有二成分,一個他叫"fire air"(氧氣),又一個叫"spent air"或"spoiled air"或"foul air"(氮氣);(II)其容量之比例率,大約是1:7.他知硫肝(liver of sulphur)或新製之氫氧第一鐵,都爲易於吸氧之劑.他又證明"fire air"與動物的呼吸和植物的生長有關係,而且其密度比空氣的稍大.

97. 1774 普力司列的氧之發現——普力司列的氧氣之發現,有個特別的地方,即照他自己所承認的,大概出於偶然

(chance),並無正當的計畫和預定的學理在內.原來普氏得到個直徑一英尺的大火鏡,很覺高興,急急拿各異物體——天然的或人造的——來試驗牠.他將各異氣體,放入滿蓄水銀的管中,再將此管倒置於水銀盆上.他說:——

"用此器具我做過各異試驗之後,乃於1774年八月一號想從汞燼自己(mercuritus calcinatus per se)提取空氣,不久我就找出,用這火鏡,空氣果從汞燼趕出很易.既得這空氣三四倍於我的器皿之容量,我加水進去,見其不能吸收.但使我詫異至於不能形容者,燭燃於這空氣中,光焰非常之大,很像氧化氮與鐵或硫肝接觸時,燭燃其中的火焰一般;但因除從這種變相的氧化氮外,從任何空氣,我絕沒見過這種非常的現象,而且我知道在製備汞燼時沒用氧化氮,我完全不懂得怎樣來解釋牠."

及他用取得的那種空氣,即氧氣,與氧化氮混合(83節),見其比尋常空氣好得多——"有五倍最好的尋常空氣的好法"——他覺得格外詫異.

他又用小鼠放入所取的氧氣中,見其比在等容的尋常空氣中,活的時間,約長久了四倍.於是他的好奇心就教他拿自己來做試驗品.他說氧氣在生理上的影響道:

"我覺得這空氣對於我的肺,與尋常空氣沒有多大分別.但覺得我的呼吸奇怪的輕易了許久.這個純潔空氣,誰能斷定將來不變成時髦的奢侈品!直到今日,享到

呼吸這純潔空氣的利益者,不過小鼠和我自己而已."

"……這氣體對於某種體弱之人的肺,似乎奇特的滋補.……但從這些試驗,或者我們也可下個判斷,說純潔的 dephlogisticated air, 雖然可當作很有用的藥品,對於普通強健的人,似乎不能如此相宜;因為在此種純潔空氣中,比在尋常空氣中,燭既燃燒的更快,我們可以說活的太快,動物的力氣,或者用盡的也太早."

鉛燼的取法與汞燼的取法,本來相似,於是普力司列又從鉛燼卽紅鉛 (red lead) 取得氧氣,並斷定汞燼中放出的氣體,是從大氣中得來.至於此氣所以較勝於尋常空氣者,他說是因為尋常空氣含有燃素,而此新氣體含的獨沒有;所以他叫此氣為(dephlogisticated air).其空氣中氧氣已經用過者,他叫 phlogisticated air. 他說因為 dephlogisticated air 能吸收較多燃素,故較尋常空氣格外助燃.然則 dephlogisticated air 和 phlogisticated air, 各為空氣之一成分,前者佔五分之一,後者佔五分之四,普氏已於無意中證明,不過不曾公認罷了.

98. 1774 賴若西埃的燃燒加重的試驗和解釋—— 1772 賴若西埃曾用試驗找出硫和燐燃燒後,重量加增,而空氣減少,因知加重由於空氣的吸收.他推想到金屬燃燒時,必然也是如此. 1774 年,他用錫和鉛各做過兩種試驗:一種是將錫或鉛放倒置的玻瓶中,在水上或汞上,用直徑 33 英寸的大火鏡燃燒之;一種是將錫或鉛放封閉的曲頸瓶中,在煤火上燃燒

之.此處有兩件事可以注意:(i)在第一種試驗中,賴氏的火鏡比普力司列的還大的多;(ii)第二種試驗包宜爾已經做過(74頁),但是賴氏的結果格外精細;這有兩個原因,一則他有個天平能秤到$\frac{1}{100}$ grain —— 比以前所有的天平都精準些,二則他於試驗前後將空瓶之重量單獨秤之,這是包宜爾所忽略的.賴氏的封閉的曲頸瓶中錫之試驗,尤有重要關係——鉛之試驗不很好——以下特詳述之.

賴氏用等重的錫,做過兩個試驗,一個(I)在較小,一個(II)在較大,曲頸瓶中.較小的容量約佔43,較大的約250立方英寸.除用小瓶時煤火燒的時間約一點一刻,用大瓶時約二點半鐘外,其餘的情形,完全相同.兩試驗所有的實在重量見下表.

何物之重	試驗(I)			試驗(II)		
	ozs,	gros,	grains	ozs,	gros,	grains
(1) 錫之重	8	0	0	8	0	0
(2) 曲頸瓶+常溫時瓶中空氣之重	5	2	2.50	12	6	51.75
(3).˙.曲頸瓶+常溫時滿瓶空氣+錫之重=(1)+(2)	13	2	2.50	20	6	51.75
(4) 曲頸瓶+錫+高溫時瓶中空氣之重	13	1	68.87	20	6	16.88
(5) 曲頸瓶+已燒錫+未燒錫+所剩空氣之重	13	1	68.60	20	6	15.88
(6).˙.因燃燒瓶和其內容的重量之差異=(4)−(5)	0	0	0.27	0	0	1.00
(7) 瓶+已燒錫+未燒錫+常溫時滿瓶空氣之重	13	2	5.63	20	6	61.81
(8).˙.因錫的燃燒和尋常空氣之補入所生的重量差異=(7)−(3)	0	0	3.13	0	0	10.06
(9) 瓶+試驗後常溫時滿瓶空氣之重	5	2	2.50	12	6	51.62
(10).˙.瓶重之差異=(2)−(9)	0	0	0.00	0	0	0.13
(11) 已燒錫+未燒錫之重	8	0	3.12	8	0	10.00
(12) 燃燒後錫之加重	0	0	3.12	0	0	10.00

1 oz =8 gros ; 1 gros =72 grains.但爲以上運算計,用不着知道這些.

他取若干重量(1)的錫,放入一個秤準的(2)某容曲頸瓶中.(1)和(2)相加得(3).爲免掉加熱時炸裂起見,先用熱趕出瓶中一部分的空氣,趁其尙熱時,將瓶口封閉,俟冷秤之,得(4).次將封閉曲頸瓶放煤火上熱之;表面之錫,熔後變成黑燼,沈於錫中.變化既畢,停止加熱,俟冷秤之,得(5).從(4)減(5)得(6),則知加熱前後重量之差異很少.所以錫之加重,其原因必於瓶中求之.及至用熱炭一小塊觸瓶,使之裂開,裂後空氣衝入,秤之,得重量(7).由(7)減(3),得(8).這個差異,可算是錫之加重——其實是燼燒後瓶中一部分空氣被吸收後補入的尋常空氣之重.他又將燒過和未燒過之錫,一併秤之(11),以測定其實際上之加重.又將空瓶(和滿瓶空氣)再單獨秤之(9),與原來空瓶之重比較,以憑核對.於是求得錫之實在加重(12).從(12)與(8)之幾乎相等,知被吸之一部分的空氣,與補入的尋常空氣,大概等重.

從這些給料,賴氏下四個判斷:

"第一.在某容空氣中,只有一定重量的錫,可被燼燒

"第二.此一定重量,在大曲頸瓶中,比在小曲頸瓶中多些.

"第三.完全密封的曲頸瓶,在錫的燼燒前和燼燒後重量(10)不變;足以證明錫的加重,既不是從火中物質(fire matter)得來,也不是從瓶外任何他物得來.

"第四.錫所加之重,幾恰等於補入空氣之重;足以證

明被錫所收之一部分的空氣,與大氣幾有相等之比重."

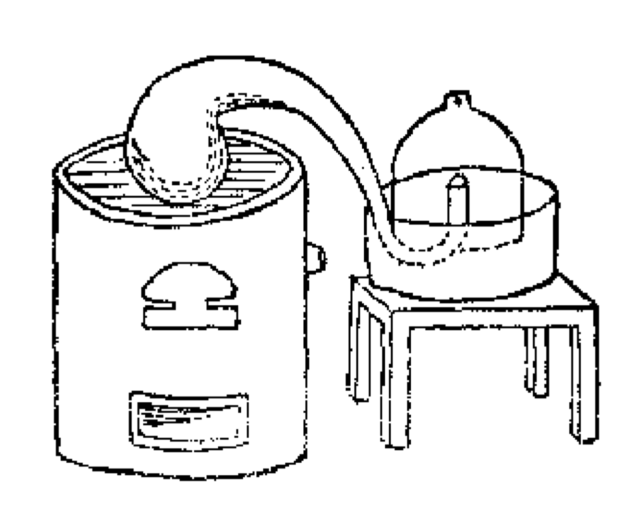
按錫與多量氧氣化合,則成二氧化錫(SnO_2)之白燼,與少量氧氣化合,則成一氧化錫(SnO)之黑燼.在賴氏的試驗中,空氣自然不夠;惟其如此,所以可有第一和第二判斷.第三判斷,也是應有儘有,至於第四判斷,最可注意.本來(12)與(8)包含兩種迥異之氣體,其重量之幾乎相等,未免有些奇怪,他居然能從比重上有了判斷,真是精細!

99. 1774—75賴若西埃底氧之分離——賴氏做了錫在封閉瓶中的燼燒以後,當然知道金屬和其他物體如硫燐等燃燒時之加重,由於吸收一部分的空氣.但此部分空氣的品性,有許多他尚未知道.他猜想到金屬除燼中必有這氣體.當他正要用試驗將牠取出而無法達到目的之時,恰好普力司列於1774做了八月一號的發現後,十月裏就到巴黎,會見賴若西埃,將他的發現告訴他,並在賴氏的試驗室中,做試驗給他看,賴氏乃恍然覺著普氏的 dephlogisticated air, 即他想分離而未成功的那一部分的空氣.他立刻用那紅色沈澱做兩個試驗:第一個是與木炭相和後加熱;第二個是單獨加熱.第一個發生的是固定空氣.第二個試驗,不消說就是普氏做過的,賴若西埃則用1 ounce紅色沈澱,加熱後得了7 gros 18 grains的汞和78立方法寸的氣體(1老法寸 =.02707 密達 = 1.066英寸;1立方老法寸=1.98 c.c.).這種氣體,他知道格外助燃和呼吸,所以叫牠"eminently respirable air".於是次年(1775)春,他

在巴黎科學院發表一論文,題目是"燃燒時與金屬化合加增其重量的原素之品性".這論文的內容,不過證實普氏的結果,然而賴若西埃毫未提及普氏告訴他的事實,當然不免有掠人之美的嫌疑!

100.賴若西埃底氧化汞之定量的合成和分析——賴若西埃對於氧化汞——紅色沈澱——尚有特別精細的定量試驗.他於其1789年出版的"化學概論"(Traité Élémentaire de Chimie)中,說他做過以下的合成和分析(做的日期,固未載明,想必在1775稍後不久).

I.氧化汞的合成——他取四兩很純的汞,放入曲頸瓶中,瓶放爐上,其頸經汞盆通於鐘形玻蓋(見圖);此時曲頸瓶和鐘蓋裏的空氣,總容量是50立方寸.次將曲頸瓶加熱,以不使汞沸爲度,共燒二十天之久.從第二天起,汞面上現紅



點,到了十二天的時候,紅點不再加多,於是熄火待冷,則見玻罩空氣,只剩42或43立方寸,故減少之容量=7至8立方寸.再將汞燼收集秤之,有45 grains.所剩氣體,合原來容量$\frac{5}{6}$,既不適於呼吸,也不適於燃燒,因爲動物在其中數分鐘即死,火光立刻即滅.

II.氧化汞的分析——賴若西埃又將此 45 grains 的氧化汞放在小曲頸瓶中強熱之,設法收集放出之氣,計分解後所剩之汞重 41 $\frac{1}{2}$ grains; 所收集氣體之容量爲 7 至 8 立方寸.後來賴氏說此氣每立方寸重 $\frac{1}{2}$ grains; 則所收集氣體共重 3 $\frac{1}{2}$ 至 4 grains; 足見收集之氣體,完全是從氧化汞放出來的 (41 $\frac{1}{2}$ +3 $\frac{1}{2}$ =45 grains). 此氣體比尋常空氣,更適於呼吸和燃燒.

賴氏又將此 7—8 grains 的氣體,與那 42—43 grains 的氣體(即合成氧化汞時所剩)相混合,其結果所得的混合物,與尋常空氣無異.於是他的判斷是:汞燃燒時吸收空氣中助燃燒和呼吸之一部,而將其餘一部剩下 (當合成時吸收之一部至分析時仍行放出); 故空氣爲品性相反之兩種氣體所成.

101. 1777 賴若西埃的燃燒之氧學說 (oxygen theory of combustion) ——從 1772 到 1777 五年之間,賴若西埃所做的燃燒試驗,似乎比什麼人做的都多些;如燐,硫,木炭,鑽石之燃燒;錫,鉛,鐵之燃燒;紅鉛,紅氧化汞,硝酸鉀之燃燒;和有機物體之燃燒;他都一一做過.燃燒時發生的氣體,他也一一研究過.拿這些試驗的結果歸納起來,他於是有他的燃燒學說——氧學說.其要點如下:——

(1)燃燒時放出光和熱.

(2)物體只在上等純潔空氣——不久(1777)他又叫作氧

氣——中燃燒.

(3)氣體之中有物體燃燒者,那氣體被吸收;同時已燃物體加增之重,與之恰好相等.

(4)已燃物體尋常變爲酸質;但金屬則變爲殘燼.

這四個條件,現在看起來,似乎無關大旨.要知原來有個燃燒學說——包括呼吸,燼化,氧化,和還原在內——好像一種傳染細菌,到處流行,或說像個百足之蟲至死不僵的一般,就是燃素學說.恰在這個當口,另外有個學說,居然能一方面破壞,給那燃素學說一個當頭棒喝,使牠一敗塗地;一方面建設,打起堂堂正正的旗幟,引導着幼稺的近世化學上軌道;試問這不是賴若西埃的燃燒的氧學說嗎?雖然,一時之間,這學說還有人不相信,連賴氏自已其初也持特別愼重態度;到了1783他的"關於燃素的迴想"(Reflection Concerning Phlogiston)出現,水的成分也有合成和分解的證實,那氧學說不久乃舉世公認.

102. 1777 賴若西埃的酸之氧學說 (oxygen theory of acids)——我們的氧氣,1777年賴若西埃纔叫作Oxygène,取希臘文酸之原素的意義.賴氏以爲許多物體——非金屬——與氧化合後都變爲酸質;他的燃燒學說第四條,差不多就這樣講的.此處應當預先聲明:當日之所謂酸,乃現在的無水酸,即非金屬的氧化物;至於金屬氧化物,當日認作鹽基.例如硫,燐,和炭燃燒後所發生的,在賴氏看起來,就是硫酸,燐酸,

和炭酸,或說硫酸是硫和氧,燐酸是燐和氧,炭酸是炭和氧,的化合物.硝酸他們當是氧化氮和氧的化合物.總而言之,照賴氏的學說,凡酸質都含有氧,酸愈強者含氧愈多.所以鹽酸中有氧不消說了,綠氣是從鹽酸氧化得來的,似乎其中的氧還要多些!這個不幸的假定,影響很大,等到他被強有力的實驗打破,十九世紀已開幕許久了!

然則氫氣與氧化合變成什麼酸質呢?賴氏方在研究這個問題,後來聽說凱文第旭1781的工作,知道氫與氧只成無臭無味的水,他就用各異方法證實水之組成,並測定其成分之大概比例.這種試驗——凱氏的和賴氏的水之組成的試驗——不但對於酸的學說,並且對於燃燒學說,都有連帶的重要關係.因爲明白了水之成分,纔能懂得爲什麼金屬溶於酸時所發出的,是氫氣不是燃素.本來燃素派以爲氫卽燃素,但照賴氏的解釋,金屬先與水中的氧化合,成氧化物,然後溶於酸質成鹽;於是放出的氫,不是從酸中而是從水中來的.這個似是而非的假定,能使一個大大迷信受最後的擊打,而酸之氧學說,不是氫學說,同時得以成立,好不奇怪!

103.賴若西埃的傳略 (Lavoisier, 1743—1794) ——十八世紀之末,有兩大革命:一是政治上的,一是化學上的,而其中心點都在法國.有了那政治上的革命,然後君主之專制打破;有了那化學上的革命,然後燃素之學說推翻.賴若西埃在當時化學界中,幾乎是惟一無二的人物,好像比他稍晚的拿破

翁在政治界中一樣.雖然,嚴格講起來,賴氏是物理家,比是化學家多些.他自己沒發現過任何新原素或化合物或什麼新反應.他特別注意重量或容量上的試驗.在這些地方,卜拉克和凱文第旭固然要算他的前輩,但二氏只求精密,未遑博大.在又一方面,許禮和普力司列也只是長於演繹而短於歸納.惟賴若西埃能集他們的大成;他們的dephlogisticated air, phlogisticated air 和 phlogiston, 一變而為賴氏的酸素,窒素,和水素——即氧氣,氮氣,和氫氣.利用物理上的觀察,成立化學上的偉大學說,賴氏之外,幾無前例.

賴氏化學上的工作,詳見於本書各篇,此處不暇贅述.所可注意者,賴氏嘗從分析有機物體,研究發酵的結果,首先宣布物質不滅的定律.他創用化學方程式;"葡萄汁 = 炭酸 + 醇", 即他所舉的例子.賴氏,猶之普力司列,知呼吸與燃燒類似;於是他測定動物身體上氧化之速率.在物理一方面,他和Laplace同作冰之隱熱和各物體之比熱的研究,詳述用冰測熱器 (ice calorimeter);旁人當熱是有分兩可秤的物質,賴氏縱言其不然.惟其有這種物理上真確知識,所以他能對於燃燒下正當的解釋,因為化學反應往往包含熱之變更呢.

要知賴若西埃不僅是物理家或化學創造家,他實在也是政治家,經濟家,農業家,社會學家,和熱心愛國家合為一人.以下將述其生平和其科學以外的事業.

賴氏名 Antoine Laurent, 1743 年八月二十六日生於巴

黎.他五歲喪母;他父親是個律師,很有積蓄,能供給他受上等教育,有很好的教習.他嘗從 La Caille 習算學,從 Rouelle 習化學,從 B. de Jussieu 習植物學,從 Guéttard 習礦物學.他父親本要他專門法律,但他自己喜歡科學.他嘗用各種燈光發試驗;因爲要練習目力使其對於光線格外靈敏,他將他自己關在暗室中六個星期.1764,他纔二十一歲時,就著一論文,論城市燃燈之最好方法;因此他得政府頒給的金章.同年又得 Licentiate. 1765,他對於石膏有篇論文,其中要點在乎首先解明燒石膏 (plaster of Paris) 之變硬 (setting),幷說明過燒之石膏不能再吸水分.1768他被舉爲法國學院協助會員 (associate).

1769賴氏纔二十六歲,就做 Farmers-general 的助理;不久就變爲 Farmer-general. 案 Farmer-general 乃一班財政家所組織之團體——法國政府准其每年徵收間接國課若干.這團體中貪污分子居多;他們苛征暴斂,民不聊生,而國家亦日益窮困.賴氏深知民間疾苦和社會上經濟狀況;他做 Farmer-general 時,極力救濟之,然亦無可挽回.其初法國督辦火硝之權,操之腐敗官僚,其結果法國當戰征時,屢因火藥不給,向敵乞和.1775,法相 Turgot,因見賴氏於化學知識——與火藥有最要關係——以外,又公正,又能勤勞,特派他督辦火藥.他對於火硝之成分和其配合,大加改良,甚至於雇工之條件和其狀況,亦予以特別注意;所以當時法國火藥勝過英國的,等到

他死後又不如了.1785他做農業委員會委員,未幾又做該會祕書.他極力提倡種麻,種山芋(potato)和甜蘿蔔(beetroot);他設農事試驗場,實施科學方法.某年法國田野荒蕪,牲畜等因食草幾絕存者寥寥;賴氏又爲之改良牛羊等之牧畜法.他又被舉爲Orlean省議會中之中下階級代表;他於是有設立貧民習藝所,養病院,儲蓄銀行,保險公會,和鑿河,築路,開拓礦產等計劃.他嘗做權度委員會(Commission of Weights and Measures)祕書和會計,同時指導如何測定物理上各恆數.他又嘗做法國學院會計;不惜犧牲個人財產,以濟該學院急用.1790他變爲States-general;1791又掌理財政.是時賴氏在政治上,猶之在科學上,功業非常之大,名譽非常之高,而其地位亦非常難處.

據Grimaux教授,賴氏被人陷害之情節,略如下述.1780 Marat著有物理上火之研究一書,其中太不合理之處甚多.賴氏對之頗有不滿的批評.Marat因此懷恨在心,及1791大權在手,他就攻擊賴氏督辦火藥之不善.1793賴氏被捕下獄,繫五個月;其罪名係陰謀或同謀助敵,而其最要之點,在乎"加水和別的有礙衛生之物於軍人的紙烟中!"坐此罪名,革命法庭(The Revolutionary Tribunal)居然判決二十四點鐘以內處以死刑.有人因其科學貢獻之故代爲求赦;他也說他情願剝奪一切,但得爲一配藥師,於願已足.但在恐怖政府(The Reign of Terror)之下,那有情理可講!那時賴氏正做某

種試驗,欲求緩刑兩星期,亦不可得.審判官甚且公然說,"共和國無科學家之需要!"於是1794年五月八日這年方五十一歲之科學大家竟與其餘二十七位 Farmers-general 同被殺於斷頭機下!

在賴若西埃自己,始終不怕死,不失望,從容就刑之日,已親眼看見他的工作幾乎舉世承認,本也可以無憾.所可怪者,賴氏乃全世界之大科學家,非法國所能私有;那"共和國"縱忍犧牲之,亦當爲世界之故稍加愛惜.更可怪者,賴氏死非其罪,他人尚爲之竭力營救,他的好友,同志,且在當時政界頗有勢力之 Fourcroy, Guyton de Morveau, 和 Monge —— 尤其是 Fourcroy —— 偏偏不敢援手,未免喪失他們的人格!雖然,賴氏以光明正大的學者,不以身殉純粹高尚之科學,而偏參加於全國鼎沸混亂不堪之政界;其捲入旋渦,亦自然之勢.語云"禍福無門,唯人自召,"賴氏雖賢,未免也有不善自處的地方.

賴氏做法國科學院會員,先後二十餘年,做過的報告,有二百篇以上.他有六十多篇論文,在科學院雜誌上發表,在物理雜誌(Journal de Physique)和化學年報(Annales de Chimie)上發表的,還各有些.1774他的理化大綱(Opuscules Physiques et Chimiques)出版.1783他在其對於燃素之遐想中,大駁燃素學說,而以氧學說代替之.1789他所作化學概論(Traité Élémentaire de Chimie)尤能使其學說通行.他死後,1805,他夫人將他的化學記錄(Memoires de Chimie)出版.法國政府又

將其詳細工作於 1842(?)—1893 發表.但賴氏政治上的生活和其獄案,必得 Grimaux 教授苦心考證,編次成帙,我們方悉其詳實.然則 Grimaux 所用之材料和根據從何而來?這答案是:賴氏嘗將其函件和筆錄,完完全全的一概留下;他的夫人和親戚,又將其展轉保存,毫未遺失.我們於此更可見賴氏之精細.

從任何方面講起,賴氏都是個偉人;不過他有一種缺德,史家不能迴護.他彷彿好掠人之美:其證據是(1)他的石膏論文中,偏未提及 Marggraf 的工作 (Marggraf 有類似工作,那時已譯成法文);(2)他對於"固定空氣"屢有論文,又未提及卜拉克的工作;(3)關於水之組成,凱文第旭的工作,他明明聽講過,然他卻不承認;(4)他從氧化汞中取氧之法,普力司列自己明明先告訴他過,他也不承認,好像這全是他自己發現的樣子.

第八章　氫(輕氣)和水

104. 1766凱文第旭對於氫的試驗——雖然Paracelsus(十六世紀), van Helmont (十七世紀),和 Turquet de Mayerne (十七世紀) 都偶然發現過氫氣,但他們或簡直不知道這氣體是什麼東西,或沒有將牠分離出來,所以第一個子細研究氫氣的,要推凱文第旭——就讓不算他是氫之發現者. 1766年凱氏在他的論文"造出來的空氣的試驗" ("Experiments on Facticious Air")中,除炭酸氣外,講的就是氫氣——(1)氫之取法;(2)所取氫氣之量;(3)氫之物性.以下可述其概要.

尋常取氫之法,係利用金屬與酸的反應,這是凱氏告訴我們的.他嘗從六個相似反應取氫氣,所用的金屬包括鋅,鐵,和錫;所用的酸,包括稀薄的硫酸和鹽酸.

在定量上他從1兩 (1 ounce) 的鋅和若干硫酸,取得容量356分 (ounce measures) 的氫;從1兩鐵和硫酸,取得412分;從1兩錫和鹽酸,取得202分的氫.此處讀者有應當注意者,即一定重量的某金屬所能放出的氫氣,其容量第一與所用何種酸質無關係;第二與酸之濃度無關係;這也都是凱文第旭告訴我們的.他說:

"鋅溶於這二酸中 (硫酸和鹽酸) 都很快;並且除非將酸稀薄許多,要生出些熱.一兩鋅發生大概356 ounce

measures 的氣體;不論溶於這二種酸的那一種中,氣體的容量,恰好一樣.鐵易溶於稀硫酸,但還不像鋅那麼樣易.一兩鐵絲發生大概 412 ounce measures 的氣體;無論用 $1\frac{1}{2}$ 或 7 倍重的水將硫酸稀薄,氣體之容量恰好一樣.所以氣體的容量,似乎與酸之濃淡無關."

至於氫之品性,凱氏所測定者,是其密度.他說氫氣比空氣輕11倍半,其實應該是14倍半.氫氣之能燃,不消說他早已知道,因他叫氫氣爲"inflammable air".他還有個試驗氫氣之法,即用某容空氣與之混合,比較爆炸時聲音的大小.他其初認他所取得的氫即燃素;認牠是從金屬——不是從酸——來的;後來又當牠是燃素和火的化合物.1787 賴若西埃纔叫氫氣爲 hydrogène,意即水素,同時承認牠是個原素.

105. 1781 凱文第旭用氫和空氣證明容量上水之組成——自希臘時代以後,水被人當作原素之一,甚至當17世紀初年 van Helmont 尚認水是唯一原素.十八世紀時,大家尚相信水能變土;1770 賴若西埃纔將這觀念打破.他證明封閉玻瓶和其中之水,煮沸一百天後,其總重量不變.所有發生之土質,乃從瓶,非從水,得來.但是賴若西埃不但未分析那土質,他那時簡直還不知道水是什麼.直至1781 普力司列才從一個"漫無秩序的試驗"("an experiment at random"),似乎找出水是一個化合物.那試驗是放氫和空氣於閉口玻瓶中,用電火花爆炸之,瓶之內壁,先是潔淨的和乾燥的,炸後立刻有露

點似的,但尚不敢斷定這就是水. Waltire 也做過這種試驗,其結果沒有什麼進步.等到凱文第旭用各異比例的氫氣和空氣重新試驗之,纔發現那露點不是別的,乃是純潔的水!於是水之組成才被他發現.

他說試驗的最好情形,是用 423 容量的氫和 1000 容量的空氣——即大約二容氫氣和五容空氣——在能容 24,000 grains 水的大瓶中爆炸後發生露點,空氣只剩 811 份,而重量幾乎完全不曾失掉.所謂最好情形者,指容量減少最大而言.

為便於考察所生之露點起見,他又將 500,000 grain measures 氫氣,和兩倍半空氣混合,用燭燃燒後,再將氣體通過長八尺和徑 $\frac{3}{4}$ 寸的玻管,以凝集露點.

"用這方法,玻管中凝結的有 135 grains 以上的水.這水無味無臭,蒸發到乾燥後,既沒有渣滓剩下;蒸發時也不發生任何怪臭;簡言之,似乎是純潔的水."

"從這試驗看起來,當 inflammable air 與空氣以適當比例被炸時,幾乎所有的 inflammable air,和差不多五分之一的空氣,失掉牠們的彈性,凝結成露,現於玻壁上……又據這試驗,這露似乎是淨水,那末幾乎所有的 inflammable air 和大概五分之一的尋常空氣,變為純潔之水了."

106. 1781 凱文第旭用氫和氧證明容量上水之組成——凱氏做以上試驗時,氧氣已經發現了,他於是又用氧,并且用

過剩的氧,來代空氣,再試驗之.其結果是容量上水之組成,上次發現的,只是 2 容氫和 $\frac{1}{5}$ 的 5 容空氣之比例;這次就變成 2 容氫和 1 容氧的直接比例.

這試驗係用能容 8800 grains 水的玻球,裝有黃銅塞和白金絲,用抽氣筒將球抽空後,再陸續將 37000 grain mesures 的氫和19500的氧混合氣體介紹進去,通電炸之,直至容量幾乎不再減少為止.試驗之後,球中剩下的氣體,共計 2950 grain measures, 就中大約 1000 分是過剩的氧;球中凝結的,有 30 grains 的無色液體.

這液體在平常的人,一定照上次試驗的結果,斷為純潔之水了,或卽使知其不潔,也不再去理會牠了;惟審愼精細的凱文第旭,不但能考察出來這水稍帶酸味,與上次的不同,並且找出這水中含有硝酸,又推知這硝酸的來歷;於是他就連帶的發現一個大發現(118頁)!要知這發現本是從偶然中得來,假使他不用過剩的氧,或所用氫氧二氣中攙雜的都沒有空氣或氮氣,請問那硝酸從何得來!從不純潔的藥品,反而湊成了大發現,眞正奇怪!可見神而明之,存乎其人,世界上不怕沒有可以發現的事業和足夠發現的憑藉,怕的是沒有善於發現的人才!

因為要考察那水中的酸味,凱氏以上的試驗,雖是 1781 年做的,其論文卻遲至1784年正月才出版.同時瓦特 (Watt) 和賴若西埃對於水之組成,各有獨立的貢獻所以水為氫氧

二氣所成,究竟是誰先發現的,賴氏呢,瓦氏呢,或凱氏呢!當時頗引起劇烈的爭辯.後來大家才將這功勞歸於凱文第旭,這是十分正當的.不過此處可以連帶的想到 Monge.他對於水之組成的試驗,幾乎與凱氏同時.當 1781 年,他用一個玻球,先將約合球之容量 $\frac{1}{12}$ 的氧氣介紹進去,再用氫氣將球裝滿,通電爆炸之;然後再加氧於過剩之氫,再爆炸之;如此試驗六次後,再加氫氣重新試驗.從爆炸 372 次的結果,他知道化合成水的氫和氧,其容量大概是 2 與 1 之比.不過因所用氣體不甚乾燥,故他從密度算出的重量,有些不對.

107.賴若西埃關於水之組成的種種研究——1776 Macquer 當試驗氫氣燃燒時,見有無色液體凝結於磁器上,認爲純潔之水.這似乎是最早的一個事實,可用來說明水之組成.自此以後,賴若西埃有種種研究,都與水之組成有多少的關係.1777 賴氏曾用試驗證明水能變土(earth)之說是個迷信.同年他試驗出來氫燃於空中時不發生"固定空氣".四年後——1781—82,幾乎與凱文第旭的試驗同時——他用氧代空氣來試驗,知道發生的只是純潔的水.1783 他又用氫氧二氣在汞上燃燒,得了半兩純潔的水.同年他證明金屬殘燼用氫還原時,有水生出;例如氧化第二銅和紅鉛被氫還原,則變爲銅或鉛,同時有水生出;到了1783,賴若西埃自己和他人既證明水是氫和氧的化合物,他因想到將水中之氧去掉,當可得氫.於是他用水一點一點的通過炭火燒紅的鐵鎗幹,果然水

被分解而氫放出;鐵變黑色晶體,如光亮的鐵礦,其容量加增許多,以致槍幹內徑頗見減少.他說若用銅管代鐵槍幹,則無變化;水通過後,仍然凝結成水.

108.用合成法測定容量上水之組成——用合成法測定容量上水之組成者,凱文第旭的和 Monge 的試驗,上文已經說過;後來兌飛(Davy)和多頓(Dalton)也做過這種試驗.但在他們的結果中,要算凱氏的爲最準確,到了 1805, Gay-Lussac 和 Humboldt 用較爲精細的試驗,找出水中之氫和氧,容量上幾乎有200與100之比例(166節).又過了八九十年,到了十九世紀之末,Leduc, Scott, 和 Morley 相繼重新研究這問題,其方法逐漸精密,其結果自然也一個比一個完善;美國 Morley 所給的數目,現在還公認爲標準.我們可以列表比較如下:

		氧	: 氫
1781	Cavendish	100	201.5
1781	Monge	100	196
1802	Davy	100	192
1802以前	Dalton	100	185
1805	Gay-Lussac 和 Humboldt	100	199.80
1891	Leduc	100	200.27 (200.24 照 Morley 改正的)
1893	Scott	100	200.245
1895	Morley	100	200.296(在 0 C.)

從氫和氧化合的容量上比例,我們爲簡單試驗之便,可用弗打管(Voltameter or Volta eudiometer),即普力司列的eudiometer,而1790意大利物理學家Volta改良過的,使氫氧二氣——多寡不必一定,也不必十分純潔——在一管中爆炸.炸後減少的容量,$\frac{1}{3}$是氧,$\frac{2}{3}$是氫.

至於水汽之容量,與其所從出之氫氧二氣之容量,也有大概整數的容量關係,即1容氧和2容氫化合後,生成2容的蒸汽.這是蓋路賽底容量定律(168節)告訴我們的;也是他首先測定的.

109.用分析法測定容量上水之組成——我們還有一種重要方法——分析方法——可以測定容量上水之組成;這就叫作水的電解(electrolysis of water),因爲要利用電流使水分解的原故.現在我們知道物體之可以電解者多得很,而第一個被人電解的就是水.水之電解在歷史上有很大價值和趣味,以下故多講幾句.

本來1789年已有人發現過電力(乾電)可使水分解;但必至十九世紀開幕時,水之電解才算成功.爲什麼呢?我們只要記得弗打電池(Volta's pile或Volta's cell)之發明是1800年三月二十日發表的;水的電解,是那年五月二號Nicholson和Carlisle做的.他們二人無意中用水一滴,與電池之二電絲相接觸,忽然發現電絲周圍有了氣泡,不免有點疑惑;隨將電絲放入玻杯水中試之,結果如前.於是乃將二電絲周圍之氣

收集後,分別試驗,知道一是氧氣,一是氫氣;且有大概氧一容和氫二容之比例.周圍有氧氣之電線,後來才叫作正極,有氫氣者叫作負極.他們又用石蕊液做試驗,見正極周圍有紅色,負極周圍有藍色.這些發現,實在是近世電氣化學的出發點.自此以後,大家才知道電流之力能起化學作用.在又一方面,化學作用能生電流的事實,是1786意大利解剖學家Galvani偶然發現的;但其初大家不懂得其中的道理,也等到1800年才懂得.

要知水被電解後所發生之氧,其容量不但常少於氫之容量的一半,并常較理論上的容量少些.這有兩個原因:一則氧較氫稍微易溶於水;二則電解時有少許密度較大的臭氧發生.

110.重量上水之組成的測定——我們有三個方法,可以測定重量上水之組成: (I) 從氫氧二氣化合之容量和其密度算出;這完全是間接的.(II) 用純潔氫氣通過紅熱的氧化銅,將發生的水收集秤之.試驗前後氧化銅失掉之重,即那水中氧氣之重;從水之重量減去氧之重量,即得氫之重量.所以這個方法,在乎直接的測定水之重量,而間接的測定氫氧二氣之重量.(III)不但水的,連氫和氧的重量都直接測定.

第一個方法較爲簡便;故最早的測定用之.用第二個方法的,先有1820白則里 Berzelius) 和杜朗 (Dulong) 的試驗,其結果不很好;1842杜瑪 (Dumas, 與 Stas 聯合) 對白則里和杜

朗的試驗大加改良.他將從硫酸和鋅取出之氫,先通過七個U管(各一密達高):第一管中盛硝酸鉛;第二盛硫酸銀;第三,第四,和第五各盛固體苛性鉀;第六和第七盛無水燐酸或濃硫酸.用如此純潔過的氫,他找出水是2分氫和15.99分氧所組成.這個結果在當時算最精確了.這是用氫為標準算出的;後來1860—65許台(Stas)用O=16為單位,測定了許多原素的原子重,都很適當;於是他就用完全間接的方法,將杜瑪所給的比例,改為2.02:16.自然這些數目,比杜瑪的又好一點.到了1892,氧氣的密度,Lord Rayleigh試驗的非常精確;所以次年A. Scott重新拿第一個方法,來測定水之組成.不過他的氫是從鈉與水汽反應,他的氧是從氧化銀加熱,取得,都是特別純潔.他找出水中氫與氧有2和15.802之比例.

Scott的數值,其精確程度,已非杜瑪的,許台的所能相提並論;然而還有比他更精確的,就是Morley的試驗.1895 Morley才用第三種方法——將所用氫氧二氣之重量,和所生的水之重量,一一測定.他的氫是從palladium hydride,他的氧從氯酸鉀,加熱得來.其結果氫與氧之比例是2:15.779.讀者注意Morley的這種測定,包括許多部分的測定;每一部分必有幾次至幾十次的試驗.其精益求精密益加密的程度,可想而知.所以他對於水之組成,在重量上猶之乎在容量上,其測定是古今來最可靠的了.

說起來到也奇怪,水之組成,在容量一方面,可利用合成

和分析兩種方法來測定,并且試驗起來,也都容易,如前節所說的;在重量一方面,大家用的,包括 Scott 的和 Morley 的測定,卻只是合成方法;至於用分析方法來測定的,似乎還沒有相當的成功.

第九章　氯(綠氣)和其化合物

111. 1774 許禮的氯之發現——從 1771 到 1774, 許禮 (Scheele) 應白格門 (Bergman) 的請求, 從事於一瑞典礦物之研究.此礦物當時通稱爲 brunsten 或"錳"("manganese"); 我們稱此礦物爲軟錳礦 (pyrolusite),而以 manganese 之名名其中所含的金屬原素.

此礦物不溶於稀硫酸或稀硝酸,但溶解於稀亞硫酸和稀亞硝酸,即將硫酸或硝酸還原而得者.又,將此礦物加硫酸炙之,亦能溶解;同時發生一種氣體,其性質與許禮的"fire air"完全相等.

此礦物對於鹽酸之性質,與對於硫酸或硝酸不同者,在乎能溶解於冷鹽酸中,而不需還原劑之存在.且溫度大有關係,在冷液中,其反應爲可逆的.許禮說:

> "此'錳'依附於鹽酸之力如此的弱,以致水能使之沈澱,此沈澱之性質,恰如尋常的'錳'."

故當此混合物加熱時,放出一種薰人的氣,同時棕色液變爲無色.許禮述此新氣體之發現如下:

> "一兩鹽酸加於半兩磨細'錳'上,放置一點鐘後,酸液現深棕色,將一部分溶液倒入瓶中放在溫煖處,則有像溫煖王水之臭發出;一刻鐘後,臭去掉了,溶液清淨無色

似水.

"因爲要知鹽酸能用'錳'飽透與否,我放置另一部分的棕色液,使緩緩消化.那混合物變熱時,其中王水的氣味,立刻加強頗多;又發生氣泡,繼續至於次日,那時酸乃飽透.在原來不能溶解的殘渣上,又加一兩重的鹽酸,於是又有上述現象.除少許矽土質(siliceous earth)外,'錳'完全溶解了.

"因爲要徹底了解這種新奇,我取一曲頸瓶,中含'錳'與鹽酸的混合物;繫空胞(或曰膀胱)於瓶頸,並置瓶於熱沙中.那胞因受瓶中氣泡而擴張.當酸不再發氣泡時,即表示已經飽透時,我將那胞取下,見那氣體已使之有黃色,如遇見王水的樣子,但絕不含任何固定空氣(fixed air),然那氣體極有特別令人氣閉的氣味,最能傷肺.這氣與溫熱王水之氣味相似.曲頸瓶中的溶液,澄淨而微黃,這色乃由其中含鐵的原故."

如此取得的氣體,許體當作減去燃素的鹽酸,故命名爲dephlogisticated marine acid; 1810年兌飛纔命名爲氯(chlorine希臘字,義綠黃),因其色特殊的原故.

112.許禮所發見的氯之性格——除描寫使人氣閉的臭和綠色外,許禮說氯氣"只以甚少量與水化合,使水有微酸味;但一遇可燃的物質,立刻復變爲正式鹽酸."尋常取得的氯,含些鹽酸氣,不過這酸氣可用水瓶收集而去之.酸旣溶解

於水,大部分的氯,仍是氣體,可投入各異物質以試之.於是察得下列性格:

"瓶上木塞變黃,如受王水反應一樣."

"藍色試紙幾全變白;所有植物花——紅,藍,黃——不久即變白,綠色植物亦然.同時瓶中的水,變為弱而澀的鹽酸.此等水和植物以前的色,變白後無論用酸或鹼不能復原."

"鐵屑放入那瓶中都溶解了.這液蒸發到乾,再加硫酸蒸溜,那時純鹽酸又蒸溜過來.這酸不能溶解金子."

"所有金屬都被氯氣溶解.尤可注意者,黃金在此氯氣溶液中,與揮發性鹼質化合成爆炸酸金(fulminating gold)."

"在氯氣中昆蟲立刻就死;火也立刻熄滅."

113. 1785 貝叟來(Berthollet)認氯為氧化物——其次研究氯氣者,有法國化學家貝叟來.他先研究氯氣水之性格.他的氯氣水,是將氯氣通過四瓶取得的:第一瓶空而冷,用以凝集酸蒸氣而除去之;另三瓶盛水幾滿,用以溶解氯氣.他查出氯氣水露置有光的地方,可以分解,發生鹽酸,放出氧氣.他就將這個變化當作氯氣的簡單分解,如下式:

氯＝鹽酸＋氧

這明明包含二個假定:第一,氯是鹽酸加氧;第二,水在這反應中無關係.其實照許禮的正當觀念,氯是鹽酸減去燃素或氫

水在這反應中,也佔重要部分.所以這反應的解釋,是水被氯奪去其氫,同時水中所含之氧游離放出;用符式表之,即

氯氣＋水 ＝ 鹽酸＋氧
(氫＋氧) (氯＋氫)

貝叟來的學說根本上的弱點,在乎一個事實——雖用很利害藥劑來處置,氯氣自己不能分解為鹽酸和氧.這事實與他自己的觀念直接衝突,這觀念即:在氯氣中,"那養生的空氣"("the vital air")附着於鹽酸如此之鬆,以致光的作用足使牠放出甚易.

貝叟來又用冰將氯氣水瓶圍繞,所得黃色結晶體,他就當作氯氣的固體;後來纔證明這是氯氣與水的化合物.

114. 1785 貝叟來證明氯氣不是酸質——貝叟來所以認氯為氧化物者,一半因為誤會氯氣自己能直接放出氧氣,如上所述,一半因為誤會氯氣是個酸質——酸必含氧之說,當時法國公認.他所以當氯是酸質者;因為製取氯氣時,一部分的鹽酸,常常蒸溜過來,試驗時稍不加察,竟有拿附帶的鹽酸之性質,當作氯之性質者.許禮和白格門所取之氯,都帶有鹽酸蒸氣,惟照貝叟來製取氯氣的裝置,蒸溜過來的鹽酸,大部分留在第一瓶裏,那瓶是空的,並用冰或冷水圍繞;如果仍有鹽酸揮發,就被其餘三個氯氣水瓶的第一瓶吸收了.

用這方法變潔的氯氣水,貝叟來找出有以下性格:

"有辛澀而不像酸質的味;"

"能褪植物的色,……絕無紅色可以認出;"

"對於固定鹼質的溶液,雖飽含固定空氣,不生氣泡."

照氧為酸素之學說,如果氯自己能分解為鹽酸和氧,即氯含氧多於鹽酸,那末氯應該是更強的酸.其實氯氣全非酸質.這個發現,與賴若西埃的學說直接衝突,後來法國化學家也覺悟了;所以他們於1787年要叫氯為 oxygenated muriatic acid or oxymuriatic acid 時,不得不說"鹽酸是有特別性質的酸,因為牠能吸收過剩的氧,並且因為既吸收後,牠的酸性加增的不如減少的多!"

115. 1809 蓋路賽 (Gay-Lussac) 和戴納 (Thénard) 用分解法證明鹽酸氣之組成——金屬鉀既被人證明是個原素,法國化學家蓋路賽和戴納乃於1809利用鉀或他金屬的反應,證明鹽酸氣定性上的組成是氫與氯;因為當鹽酸氣與金屬反應時,氫氣自由放出,同時得氯化金屬.他們說:

"我們考察金屬鉀對於鹽酸氣的反應.在尋常溫度時,這反應很慢;但鉀熔時立刻燃於鹽酸氣中發光,結果得氯化鉀和氫."

"在這試驗中收集的氫氣之量,恰與鉀和水接觸時發生的相等."

"我們在暗紅熱時,用鹽酸氣通過擦淨的鐵屑,許多氫氣放出,而不覺有鹽酸混合在內,同時得氯化鐵;殘渣鐵屑並沒有氧化."

"當中等溫度時,用鹽酸氣通過既熔而又研成細粉

的一氧化鉛,又收集有氫;不過已與氧化合變成水的狀態了."

116. 1809蓋路賽和戴納用合成法證明鹽酸的組成——蓋路賽和戴納進而察知若以同量之氫和氯混合後,(a)靜置數日,(b)稍熱之,(c)露置日光中,都能化合成鹽酸氣.他們說:

"氯氣與氫氣同容的混合物,數日後變爲尋常鹽酸氣,沒有水凝結出來."

"設氫氯二氣以同容相混合,又將一小塊的炭,在汞中熱至150°,介紹於混合的氣,則有劇烈的光焰,和鹽酸的生成."

"我們做兩個混合物;每個具有半立特(litre)的氯氣和同容的氫氣.這二氣我們知道彼此化合很慢.一個混合物置於完全黑暗之處,另一個置日光中,那天日光卻很弱.幾天之後,第一混合物仍呈綠色,看起來沒有經過變化,第二個正好相反,不到一刻鐘,已經完全褪色,並幾乎完全分解了."

"在此等試驗之後,光線對於二氣化合之影響,既不能更有懷疑;又從化合進行之遲速,斷定如果那天日光更強,反應進行必更速.我們於是做幾個新混合物,……放在完全暗處,稍候光亮的光線.這些混合物做成兩天之後,乃露置於日光中;剛樣露置的時候,忽然發了火焰,

並有很響的爆炸.瓶子都變成碎片,射到很遠的地方.幸而我們已經預防這爆炸,故能保護我們自己,免了意外的危險."

這些試驗完全證明鹽酸氣是氫與氯的化合物,並且事實上是這二氣化合而成的惟一物質.所以鹽酸氣的符式,

以前是: 氯－氧＝鹽酸氣

現在是: 氯＋氫＝鹽酸氣

117.蓋路賽和戴納當氯是一個想像基的氧化物——法國人的腦中,既深印有酸必含氧的觀念,雖當已經證明氯是比鹽酸更簡單之物的時候,他們這觀念仍然不肯棄去.所以蓋路賽和戴納,猶之乎貝叟來,不但不承認氯是個原素,偏當牠是個想像基X的氧化物.這基叫作 muriatieum or murium,略與氮,炭,硫,燐相似.氯與氫化合而成之鹽酸,就被當作這基和氫和氧三樣東西的化合物,或這基和水的化合物.照這個觀念,

氯＝X＋氧

鹽酸＝氯＋氫

＝X＋氧＋氫

要證明這學說是不錯,蓋路賽和戴納必須從氯中提取氧氣出來,或絕對不用已含有氧的物質而能從鹽酸中提取水出來.然則通鹽酸氣經過一氧化鉛的試驗,當然不能適用1810年兌飛曾將這個道理提出,但因許多氯和鹽酸的反應

都可拿 muriaticum 的學說解釋明白,1808年的時候,戴飛對於這學說尙無什麼不贊成的地方.

118.蓋路賽和戴納要分解氯氣的試驗——蓋路賽和戴納做許多試驗,想從氯中分開氧氣,好將其他一個理想的成分放出.但所有他們的試驗一齊失敗.因爲無論各金屬或燐或任何一種著名吸氧劑,統統不能從氯中分出氧來.他們二人說過:

"我們要分出氧氣最後的方法,即用鼓風爐極熱時燃燒的木炭來試試.要除去氯氣中最少量的水之存在,我們使氯氣緩緩通過長一米達半的大玻管,管中盛氯化鈣;這管與一瓷管相通,瓷管中有木炭燒至紅熱.首先一部分的氣,完全變爲尋常鹽酸氣.溫度雖然甚高,這產物漸漸減少;不久通過的氣完全不變,試驗將完時攙混的只有$\frac{1}{33}$可燃氣體.這氣體我們相信就是一氧化炭.這結果分明告訴我們氯氣不能被炭分解,並且當試驗起首時所得的鹽酸氣,乃由於炭中含氫之故.……還有一種事實,即用尋常木炭而未先燒過的,雖當稍高溫度時,發生鹽酸氣之時間可以長些.……惟鹽酸之量,隨木炭喪失氫氣而減少,有個比例,最後所得不過氯氣而已."

蓋路賽和戴納又用氯氣單獨加熱,找出乾燥的和潮濕的氯氣,有奇異相反的效果.無論如何試驗,乾燥氯氣不能分解;但一介紹濕氣進去,立刻有氧氣和鹽酸發生.若用氫氣代

水,鹽酸之生成更易.

從這些試驗,蓋路賽和戴納不得不承認氯氣自己不能分解.他們也知道若假定氯是個簡單物體,則氯所表示各現象,都可解釋圓滿.但他們不肯將氯含氧氣的觀念棄去,而仍喜歡當氯是一化合物.所以等到兌飛纔採用並辯護氯是一個簡單物體或原素.

119. 1810 兌飛認氯是個原素——當蓋路賽和戴納做氯的試驗時,兌飛對於氯氣亦有相似之研究.原來大家以為氯中最要的成分就是氧,有鮮而活潑的性情,於是引起兌飛做些考察,比以前檢察氧氣的試驗,尤要嚴格.1810年起首時,兌飛曾用電池將木炭燒至白熱,想分解氯氣,也終歸失敗.這個試驗,引起他對於氯中氧的存在,有了懷疑.

他又重做蓋路賽和戴納使氫與氯化合的試驗,並證實他們的觀察,即化合後發生鹽酸;除稍有水的痕迹外,無他物雜於其中.

他既不能發現氯氣中並鹽酸氣中有氧的存在,他於那年終纔給氯這個名字,並嚴密的慎重的判斷道:

"一個物體本不知道含有氧氣,並且不能含有muriatic acid, 要叫牠為oxymuriatic acid, 是與所採用的名詞原理衝突."

"我既與國中大化學家討論之後,覺得根據一顯然特殊的性格——即其色——命名為氯或氯氣,為最正

嘗."

"假使此後發現氯氣爲一化合物,並且卽使含有氧氣,這名詞不致誤會,亦無更改之必要."

"Oxymuriatic gas 爲化合物,是可能的;這物體與氧氣含有公共原素,也是可能的;但現在要說 oxymuriatic gas 中含氧,猶之說錫中含氫;我們一樣的無此權限.……除非被人分解之後,一物體應該當作是簡單的."

120. 1810 兌飛測定容量上鹽酸氣的成分——其先鹽酸氣被人當作是一個簡單物質(貝索來),或是那未知基 muriaticum 與重量三分一或四分一的水的化合物(兌飛,蓋路賽). Cruikshank 知道氯與氫以等容相混合時,生成的物體幾全溶於水;蓋路賽和戴納證明此生成物爲鹽酸.但他們自己全未做容量的測定.到了1810年,兌飛既證明牠是氫與氯兩原素所成的化合物,又將其容量上的成分,用以下 (I), (II), 和 (III)三種測定,成立起來.

這測定不能照尋常方法,或經過水(水能溶鹽酸氣)或經過汞(汞對氯生反應)行之.兌飛其初的試驗,是用氫和氯二氣"以同容經水混合,並介紹於一空瓶,再用電氣火花燃之."因氣體是潮濕的,常有少許水汽凝結,佔容量十分之一,或十二分之一,但所剩的氣是鹽酸氣.後來設法使氣體乾燥,則收縮之量減少,並察出氣體愈不含氧或水時,凝結之量隨之愈少,有個比例.所以他假定純粹的氫氯二氣,以同容化合,

變成鹽酸氣而無收縮.

氫＋氯＝鹽酸氣 ………………………… (I)
1容 1容　2容

兌飛又以同容的氯與硫化氫相混合,找出發生的鹽酸氣之容量收縮很少;同時器壁上有硫析出.這反應可用下式表示:——

硫化氫＋氯＝氯化氫＋硫 ………………… (II)
1容　1容　2容　固體

兌飛又進而證明當氯化氫所含之氯被一金屬吸收時,氯化氫放出氫氣的容量,爲其容量之半,即當:

"用燒熱的錫與鋅使鹽酸分解時,放出氫氣等於原來酸氣容量之半,結果所得的氯化金屬,與氯中燃錫或鋅所得者相同."

"在用鋅經過甚乾燥的汞的試驗中,氫的容量常從9到11,所用鹽酸氣的容量爲20."

"當用電池使汞與1容的鹽酸化合時,所有酸氣消沒,生成甘汞(calomel)及0.5容的氫放出.用符式表示這種反應,則得

(a)錫＋鹽酸氣(2容)＝氯化錫＋氫(1容)
(b)鋅＋鹽酸氣(2容)＝氯化鋅＋氫(1容)
(c)鉀＋鹽酸氣(2容)＝氯化鉀＋氫(1容)
(d)汞＋鹽酸氣(2容)＝氯化汞＋氫(1容)
} (III)

121.氯酸鉀和氯酸——氯氣旣是原素,大家纔知道許多

氯化物原來嘗作含氧者,實在含的沒有.雖然,的確含氧之氯的化合物,早已有人研究過.最重要者,現在叫作氯酸鉀,是1788年貝叟來首先分離的.他用氯氣通過氫氧化鉀的熱溶液,蒸發後得六邊片形,光澤如雲母(mica);嘗其味不像氯化鉀,但令口中生一種新鮮感覺,很像硝.此物體,與木炭混合,可使爆炸,炸後所剩無他,不過尋常氯化鉀.所以這新鹽類是個"氧化的氯化鉀."燒時放出氧氣,比從硝放出的更易而且更多得很;所以用這鹽類可以取氧.因爲其放出氧氣的容易,及其與木炭爆炸的光亮,貝叟來預料用此鹽類製取的火藥,必有可驚的性格.這試驗不久就做了,但發生一慘禍及致命的爆炸(見下炸藥章).至於氯酸自己,乃1814年蓋路賽用氯酸鋇和硫酸製取的.

122.次亞氯酸鉀和漂白粉——貝叟來先後找出用氯通過苛性鉀的熱液可得氯酸鉀,通過冷液則得另外一種液體,叫 eau de Javelles;因爲是1789或1792在巴黎附近 Javel 地方,用貝叟來的方法製取的.1792 Berlard 證明 eau de Javelles 是次亞氯酸鉀(KClO)和氯化鉀(KCl)的混合液.1785或1788貝叟來發現其有漂白性(與原來氧氣相似),並緩緩分解(似露置日光中的氯氣水),放出氧氣.恰好 James Watt 正在巴黎,貝叟來將這事實告訴他,他又告訴 Glasgow 的人——他的岳父 Tennant.1798 在 Glasgow 的公司 Messrs Tennant and Co.說要製造這漂白物體,可用石灰乳代替那價格很貴的苛性

鉀,次年 Tennant 又用乾燥的氫氧化鈣,卽消石灰,來代替,這就是尋常漂白粉的製法.所以 Tennant 於 1798 年取得專利權.但不久被人發現,在 Lancashire 等處,用石灰代苛性鉀的方法,巳經用過;於是他的專利權,又被取消.但是漂白粉的製造,就從此起點.

第十章 碘,溴,氟,和其化合物

123. 碘的發現和品性——1810 氯氣剛纔被兌飛承認是個原素之後,次年碘即被人無意中發現.碘的許多品性,在此後兩三年間,也被人證明;不但知道牠是個原素,並知道牠與氯有種種類似之點.所以碘之發現和其品性之研究,在歷史上很有關係.且說法國,愛爾蘭,和蘇格蘭沿海西岸,當春天大風浪的時候,有海草衝到岸上,沿岸居民將海草堆積起來,用細火燒之(溫度低至可能)成灰.這灰在蘇格蘭叫作 kelp,中含有碘 0.1—0.3%.有位 Courtois,乃巴黎附近製硝的人.他想從 kelp 取硝.不意當他 1811 正在試驗的時候,發現銅鍋被 kelp 的水溶液侵蝕得很利害!他找出這是銅器與那水溶液中的一個未知物質的反應.他將那水溶液蒸發,使 K_2SO_4, Na_2SO_4, NaCl, 和 Na_2CO_3, 順序結晶後,加 H_2SO_4 於母液,熱之,則見有一種美麗紫色,遇冷後凝結成片,其色澤與石鉛(plumbago)的一般.這就叫作碘(iodine),取希臘文紫色之義.

Courtois 將他的發現告訴了 Désormes 和 Clément.他們二人於是研究碘的品性.1813 有篇用 Courtois 名義的論文,其中說道:

> "碘的比重,比水的約大四倍.碘是很可揮發的;其臭與氯的類似;牠能使紙或手有紅棕色,但不久即褪;牠既

無酸性;又無鹼性;放牠在曲頸瓶中加熱,牠當很微熱時,約75°C.,即揮發.……牠能溶於水者很少,溶於酒精較多;溶於以脫(ether)很易."

"紅熱不能改變碘之品性;牠通過紅熱磁管後,仍然是碘."

"碘蒸氣在氧氣中也是如此;雖燒至紅熱,也完全沒有變化.……所有碘蒸氣,後來又凝結於管中."

在碘與非金屬的化合物中,有二個很特別而發現很早的,一個叫 nitrogen iodide $NH_3 \cdot NI_3$, 是極易爆炸的棕色粉;這是 Courtois 1812 年發現而蓋路賽研究過的.一個叫 iodine pentoxide, 又叫無水碘酸,是白色固體.1815這固體被人取得,但加熱後完全分解.

124. 1813氫碘酸的取法和品性——Désormes 和 Clément 嘗用氫和碘蒸氣通過紅熱瓷管,合成氫碘酸.但蓋路賽找出如用燐先與碘化合,再用水分解之,則取得碘化氫更易.他并描寫碘化氫的詳細品性道:——

"碘化氫的氣體,在紅熱時,有一部份分解;若與氧混合,則分解可以完全,碘再出現而水生成.在又一方面,我曾找出用水和碘蒸氣在紅熱時通過磁管,卻無分解.此處碘與氯大有區別,因為後者能從水中將氫提出;但硫與碘則又相似,因為氧能從二者提氫."

"碘化氫的氣體與汞接觸時,立刻分解;汞的表面有

黃綠色物遮蔽,這是碘化汞 (HgI). 如果那接觸的時間充足,或加以搖動,則碘化氫分解很快;碘完全與汞化合,剩有氫氣,其容量恰是碘化氫氣體容量的一半.我將碘化氫通過鋅和鉀,所得產物,常是氫氣和一種碘化物.然則照這分析……我們對於碘化氫氣體的本質,可無疑問."

Clément 又請蓋路薩和兌飛分別研究這新物質.於是他們二人在十四個月之內,共有六篇——每人三篇——論文發表,並且在兩星期之內,已經有了三篇!蓋氏三篇的日期,是1813年十二月六號,同年同月十二號,和1814年八月一號;兌飛三篇的日期,是1813年十二月十號,1814年三月二十三號,和1815年二月十五號.他們二人對於碘之研究都很詳細,蓋氏的尤其如此.他們都證明碘是不能分解的原素.蓋氏說碘之愛力介乎硫和氯之間;兌飛說碘之化學作用,與氧和氯類似.

125.碘之化合物——碘與另一原素所成的化合物有種種,叫作碘化物 (iodides). Clément 述 Courtois 的發現時說道:——

"碘與金屬汞混合搖動後,在冷時生成好看紅粉,與vermilion (HgS) 相似."

"碘在冷時易與鐵,鋅,錫,和錦化合.……這些化合物可溶於水.碘與鉛和銀的化合物不溶於水;前者有好看

黃色."

兌飛描寫碘化鉀的合成和品性道:——

"我在一小玻管中將鉀加熱,用蒸氣碘通過之,在這蒸氣與碘接觸的時候,就發了火,那鉀慢慢燃燒,發淡藍光.生成的物質是白色固體,在紅熱時可熔,並可溶於水中.牠有特別苦(acrid)味.

"這氣體無色;其臭與氯化氫氣體相似;其味很酸;其中含一半牠自己容量的氫,並飽透牠自己容量的阿莫尼亞.氯能立刻取去其氫;發出好看紫色蒸氣,並生成氯化氫氣體."

126.溴的發現——1826法國化學家 Balard,在他的論文"海水中所含之一奇怪物質"中說道:——

"我曾觀察過幾次含碘的海草灰液,用氯氣水處理,再加澱粉液時,不但因碘的原故現有一層藍色,上面還有一層橘黃色."

"當我用同法處理海鹽母液時,也發現有這橘黃色,……同時有特別強臭."

他用以脫將那黃色提出,再加苛性鉀,則黃色褪掉,蒸發至乾燥,剩下物體,像氯化鉀.與硫酸和黑氧化錳同熱,則得紅烟,凝爲棕色液體.Balard 證明這是一個原素,與氯和碘類似,命名爲溴(bromine),因其有惡臭的原故.

先是數年,李必希(Liebig)嘗受一製鹽工廠的請求,代爲

考察一種母液.除找出其中有些物質不計外,他發現澱粉碘化物,過夜後變成深黃色.他其次將那母液與氯蒸溜,得一種液體,他以為是氯化碘(iodine chloride, ICl),沒去子細研究.那知道就是溴.溴的化學品性,雖然有許多與氯化碘不似,他卻勉強加以解釋——他就此造出一個學理!後來聽說 Balard 發現了溴,李必虛知道自己錯了;他將那瓶液體——原來他在瓶上貼有氯化碘(ICl)的條子——特別保存起來,作為錯誤的紀念.他嘗將這瓶指示他的朋友,以表明先入為主的觀念,往往使很大發現當面錯過!李氏自傳中,並且說:

"自此以後,除非有絕對試驗來贊助和證實,他不自造學理了!"

127. 氟化鈣和氟化氫——螢石 (fluor spar) 乃一種天然礦石,出產的地方頗多,也易於辨認,尋常每於潔白中攙有青紫等色.螢石與硫酸反應時發烟,能蝕玻璃,這是十七世紀後半已有人知道的,但不知那烟和螢石的組成.1771 許禮首先說螢石是一種特別的鹽;他在曲頸瓶中取得其酸,叫作 fluor acid. 他又使這酸與玻璃反應,取得氟化矽氣體.1809 蓋路賽和戴納將這酸在金屬瓶中蒸溜,纔得到純潔的.但他們和兌飛其初都信賴若西埃的學說,認 fluoric acid 為水和某原素, "fluorium", 的氧化物所成.1810 年安倍 (Ampère) 寄信給兌飛說氟酸與鹽酸相似,並判斷氟酸中無氧.1813,兌飛用試驗證實安倍的觀念以後,氟化氫纔叫作氫氟酸(hydrofluoric acid)

佐飛說過:——

"當螢石以粉末與硫酸相混合,在銀的或鉛的曲頸瓶中蒸溜時,讓瓶與冷接受器相連,器也是用銀或鉛製的,並特別使冷,則有非常易於反應的液體發生;看起來似硫酸,但格外可以揮發,露置空中時放出白烟.這樣東西,考察時必須大加戒慎;因皮膚遇之立刻潰爛,並發生很疼的傷.當鉀介紹進去時,他與之反應很強,發生氫氣和一中和鹽.當石灰與之反應時,猛熱發生,水分放出,並生出與螢石相同的物質.當放入水中時,有尖聲和熱放出,若水量充足,並有酸性液體生成,其味不惡.這樣東西,立刻侵蝕並溶解玻璃."

128.毛遜的傳略 (Moissan, 1852—1907)——毛遜名 Henri,法國人,1852年九月二十八日生於巴黎.他少時就跟着他父親習化學,但因家境艱難,不能升學,故二十歲以後,即在巴黎一個藥店裏學徒.後來因爲要習科學,嘗先後在 Prémy 的和 Dehérain 的試驗室中做試驗,嘗聽 St-Claire Deville 和 Debray 的講演.他先學生理化學,嗣後纔專門研究無機化學.他非常刻苦用功.1874年他得學士學位;1880年得博士學位,著有關於氰化鉻的論文.

1880—83 毛遜在高等製藥學校 (École Superieure de Pharmacie) 做助教 (maître de conférences) 兼高等指導員 (chef des travaux practiques). 1886 因爲發現了氟,他立刻得

了十萬佛郎的獎金,又被聘爲那製藥學校裏的毒藥學(toxicology)教授.1899年他纔改做那裏的無機化學教授.1900年起一直到他死的時候,他繼 Troost 的任做巴黎大學中無機化學教授,同時他仍做製藥學校中的名譽教授.他是 Commandeur de la Légion d'Honneur. 1869 英國皇家學會贈他兌飛獎章,1903德國化學會贈他霍夫門獎章;1906他得有諾貝爾獎金.

毛遜專門無機化學.做有三百篇左右的論文.他與本生(Bunsen)相似,不很注重理論,但是個頭等試驗家.除氟的發現外,他還發明了電爐并介紹了製造鑽石的方法.他非常注意試驗時的清潔.只要地板上有幾滴水,他就要問"這是誰做的."但是說起來也奇怪:當1886年他初發現氟的時候,有人報告給法國學院,院長因其綦有關係,派了 Berthelot, Debary, 和 Erémy 去考察.那知當這些要人面前,毛遜左一試驗,右一試驗,偏偏取不出氟來;第二天將藥品從新換過,他纔大功告成呢!

129.原素氟的取法——氟的歷史,與氯的歷史不同:氯是先發現過,分離過,然後纔證明牠是個原素;氟是先被人證明是個原素,七十餘年之後,纔被人分離的.但其初氟猶之乎氯,也被人當作一個想像原素的氧化物.1810兌飛既從種種嚴格試驗,斷定氯是個原素,給牠個氯的名字.於是安倍就指出氟與氯和氟化氫與氯化氫種種相似之點.兌飛又用許多試

驗,想從氟提取氧氣,但絲毫沒有效果.所以1831他也判斷氟是個原素,給牠個氟(fluorine)的名字(取 flow 的義;因爲在鍊冶中用氟化鈣爲 flux).因爲氟具有強大愛力,他說要提取純潔的氟來考察,是很難的事.

雖然自此以後,有許多化學家,先後抱提取純潔的氟的志願,他們用過的方法有種種,試驗過不知多少次數,例如

1.兌飛用電解氟化氫法;

2.兌飛用氟化銀加熱法;

3.兌飛用氯與氟化銀反應法;

4.G. J. and T. Knox 用在螢石器皿中氯與氟化第二汞反應法(1836);

5.Fremy 用電解已熔氟化鈣法(1856);

6.Fremy 用氧與已熔氟化鈣反應法(1856);

7.Kämmerer 用碘與氟化銀加熱法(1862);

8.Gore 用電解已熔的氟化銀法(1869);

9.Dixon 用在氧中不安定的 UF_5 加熱法;

10.Brauner 用 PbF_4 或 CeF_4 加熱法(1881).

其結果都失敗了.一直等到1886法國毛遜用氟化氫鉀(KHF_2)在氫氟酸(HF)中之溶液,使之電解,然後大功告成.我們知道氫氯酸的水溶液電解後,一部分的氯與水反應,仍成鹽酸,而放出氧氣.氟對於氫的愛力,比氯的更大;那末從氫氟酸的水溶液,一定取不出氟來.無水氟化氫,又與純水相似,不能傳

電.惟氟化氫鉀的固體——易取得純潔的——熔於氟化氫後,卽能使之傳電.所以毛遜利用這種熔液.至於他取氟所用的器皿和手續,此處不必細講.

第十一章　燐,硫,和其化合物

130.燐的取法——燐的發現,以前已經說過(70頁),是十七世紀時 Brand, Kunkel 等從尿和沙蒸溜得來.從骨灰的取法,現在大宗製造上仍利用之.多頓的化學新統系卷二中,曾有這取法的詳細記載:——

> "燐……是常從動物骨用很煩雜程序製取的.骨中含一種燐的化合物,燐酸鈣.先將骨露在空中爐燒;研成粉末後,加稀硫酸;這酸與一部分的石灰化合,成一不溶的化合物,但將過燐酸石灰(superphosphate of lime)析出後,牠就溶解於水.將這溶液蒸發,則得冰凌似的鹽類.再將這固體研成粉末,與一半牠的重量的木炭混合;將這混合物放陶土曲頸瓶中,用強紅熱蒸溜之,則燐順着曲頸蒸溜過來,收集於水下."

131.燐酸,亞燐酸,和其無水氧化物——1772賴若西埃曾用火鏡在汞上試驗鐘形玻蓋中燐之燃燒.他所得結果是:(1)只一定重量的燐可燃於某容空氣中; (2) 燐燃時生成無水燐酸之白色粉片,如細雪一般; (3) 燃後瓶中空氣約剩原來容量$\frac{4}{5}$或$\frac{5}{6}$; (4) 燐燃後較燃前約重兩倍半;(5) 這白色粉溶於水中,卽成燐酸.賴氏又證明燐酸可用濃硝酸與燐反應取得.

無水亞燐酸是1777年 Sage 首先取得的.他的方法是置固體燐棒於漏斗上,使在有限制的空氣中,作有烟無焰的燃燒(smoldering).所得液體(熔點21°),是一個氧化物,即無水亞燐酸.等牠順漏斗滴入氣瓶中,則得亞燐酸自己.1812兌飛始利用三氯化燐與水的反應,取得較純潔的亞燐酸.1860—91 Thorpe 和 Tutton 對於這酸纔有仔細研究.

至於燐酸和亞燐酸的鹽類,賴若西埃和 Sage 也分別製取過.

132. 三氫化燐 (PH_3) 的取法和品性——燐與氫的化合物,有氣體,液體,和固體的三種;其組成各不相同,就中以氣體三氫化燐爲最重要.這又叫燐毒氣(phosphine).牠的取法是1783 Gengembre 發現的.他說:——

> "我用些苛性鉀要使燐漸漸溶解;幾點鐘後,我見有許多氣泡附着於燐的表面.於是爲加速那鹼質的反應起見,我將其全部熱至35—40°.當燐幾乎還未熔的時候,即有一種不可忍耐的腐敗魚臭和一些奇怪氣體發出.那氣體一與空氣接觸時,立刻自行爆炸燒起火來."

後來多頓也製取過這氣體.他並描寫其品性道:——

> "燐化氫有以下品性:(1)當這氣體的氣泡入於大氣時,牠們立刻發火;發生爆炸,並有環形白烟上升,就是無水燐酸;(2)這氣體不適於呼吸,並不助燃燒;(3)牠的比重是0.85,尋常空氣的等於一;(4)水吸收這氣體的容

最合牠自己容量$\frac{1}{27}$;(5)如用電分解這氣體,則燐析出,最後剩純潔的氫氣."

現在我們知道氣體三氫化燐,能燃而不能自燃,液體的P_2H_4方能自燃.所以尋常製取三氫化燐時有自燃的現象者,大概因爲少許P_2H_4攙雜其內的原故.

1798貝叟來證明燐化氫(PH_3)和硫化氫(H_2S)大不相同之點,在乎前者毫無酸性.

133. 硫化氫(H_2S)的取法,品性,和組成——硫化氫這個氣體,雖然1663 Boyle知道牠能使銀器變黑;1764 Meyer知道牠可燃;1772 Hoffmann又知道牠有臭雞蛋的惡臭;但必至1777許禮纔詳細研究牠.他證明燃硫於氫氣中可得這氣體;其中的硫,可用氧化劑如硝酸和氯氣使之還原.從酸與人造硫化鐵製取硫化氫的方法,普力司列說過,多頓也加以改良過.多頓知道硫化氫頗溶於水,更易溶於石灰水.

至於硫化氫的組成,多頓和他人都證明牠含牠自已容量的氫是毫無疑義的.不過其中含硫究竟若干,多氏未能十分確定.他的新統系卷二中說道:——

"從Austine, Henry等的試驗,電火花通過時,硫化氫不受容量上的變遷.但放出固體之硫的事實,已經成立.我曾重做這些試驗,而不能察出容量之增減.剩下來的氣體,乃純潔氫氣."

"當與氫氣混合時,若其比例爲100容硫化氫和50

容氧,此混合物被電火花爆炸生水,將硫析出,而氣體不見了.若用 100 或以上容量的氧,則在汞上爆炸後,管中有大約87容量的無水亞硫酸, 105 容量的氧完全不見,或說已與硫化氫氣體中兩原素化合了."

1796 Berthollet 證明硫化氫是個酸質,但不含氧.

134. 1774 普力司列取二氧化硫之法——硫燃於空中,變成有奇臭的二氧化硫,或無水亞硫酸,這事實知道的很早.但因無水亞硫酸頗溶於水,故必等利用汞槽代替水槽之後,方能分離這氣體.普力司列既從鹽酸加熱得了他的"acid air",乃於1774年用硫酸試之.他說:——

"硫酸加熱,簡直沒有氣體發生.……但這氣體卻於意外發現,並且我為這個發現,費了頗重的代價.既用燭燒了更久的時間,還是沒有氣體,我覺得失望,乃將燭撤掉;但在我能將玻瓶從汞槽撤開以前,一點水銀經由曲管通入熱酸;於是立刻之間,瓶中布滿濃厚白烟,發出無限氣體,經過的導管裂成碎片(我想是因為忽然發生的熱).並且有些熱酸濺到我的手上,手燙的非常利害,至今仍可看見受傷的痕迹.瓶中凝結的,有白色似蠟的物體,放出的臭,非常令人氣窒."

"這個難受的意外危險,既不能使我失望,第二天我拿少許水銀與硫酸同放在瓶中熱之;離沸騰還遠的時候,多量氣體已從瓶中發出;在汞槽上收集之,見其是真

正 vitriolic air,恰像我上次取得的;既易被水吸收,又與上次的一樣滅燭."

以上是普力司列從汞與硫酸之反應,首先取得二氧化硫的故事.他又曾用銅,鐵,銀,硫分別和硫酸熱之,所得之氣皆與前相同,試以黃金獨無效,試之油及木炭則得炭酸氣.就金屬之反應而論,在今日視之,不過牠們能將硫酸中之氧趕出,新生(nascent)之氫又使餘酸還原,故其結果,只見二氧化硫而不見氫氣.無奈普氏本始終固執燃素學說之成見者,以爲

"我所受教於以上不測之事者非他,乃燃素能捨某某金屬而入熱硫酸,因之發生氣體;然此爲我所毫未料及,此則良堪驚異者也."

無水亞硫酸本叫 vitriolic acid air, 但因上述取法,普力司列叫牠是 phlogisticated oil of vitriol.

135. 硫酸和亞硫酸的辨別 —— 1702 Stahl 嘗用鹼質溶液,收集硫燃時生成的氣體,得亞硫酸鹽液;露置空中,他找出這液變成硫酸鹽.普力司列後來也找出這種變化. Stahl 以前,大家總以爲硫燃時所得酸性溶液,就是硫酸. Stahl 纔首先知道其不同.普力司列尤能證明硫酸與亞硫酸所以不同的地方:因爲亞硫酸液 (1) 只有弱酸性 (他從這個地方,又知其與鹽酸不同);(2) 有難受奇臭;(3)露置空中幾乎完全蒸發;(4) 普氏特別注意者,在乎亞硫酸可被硫酸趕出,恰與其他弱酸可被比較的強酸趕出一樣.

136.容量上和重量上亞硫酸的組成——普力司列(1772)和多頓(新統系卷二)先後察知若閉某容空氣於汞上,再燃硫於此空氣中,試驗前後,氣體的容量不變,正與在相同境况之下燃炭一樣.所以無水亞硫酸,猶之乎無水炭酸,含其自己容量的氧(108頁).多頓又知氧的密度=1.1,無水亞硫酸的密度=2.3;所以他斷定無水亞硫酸中,硫和氧的重量幾乎相等.

137.無水亞硫酸和無水硫酸中氧之比例——賴若西埃和多頓嘗用試驗要測定硫酸之組成,但都沒有成功.1807藍路賽纔用熱使各種硫酸化物分解,在汞上收集放出之氣體,再用苛性鉀處理以分析之.於是他知道硫酸中含有無水亞硫酸和過剩的氧,並找出二者容量上的比例.他說:——

> "我所加熱的第一個硫酸化物,是硫酸銅.牠首先放出水分;但到了曲頸瓶紅熱時,(無水)硫酸的白烟立刻發出,並帶有雲霧似的氣體,(無水)亞硫酸的強臭,並且洗滌後,火柴能在其中復燃數次.那末這氣體是無水亞硫酸和氧氣的混合物.……這兩種氣體,容量上幾乎有2與1之比例."
>
> "硫酸鐵加熱時,與硫酸銅有同樣的分解.結果稍有不同者,不過因爲那金屬,鐵,可有高級的氧化,所放出的氣體,比較上無水亞硫酸多些,氧氣少些."

藍路賽又用硫酸鉛試驗,知道硫酸中無水亞硫酸與氧

之容量比例,大約是2:1.然則我們也可說無水硫酸是無水亞硫酸與一半牠自己容量的氧所成.但上節已經證明無水亞硫酸中含牠自己容量的氧,所以無水硫酸和無水亞硫酸中,氧之比例爲3:2.



第四編 近世時代第二期(中期)

第十二章 原子學說和化合比例之定律

138.十九世紀以前關於物質組成的學說——從希臘哲學興盛以後,關於物質的成分,有相反的兩學說.(I)物質是接續的(continuous);據此則物質中間不能有空隙,換言之,空間不能存在.(II)物質是原子的(atomic);據此則所有實在物體,皆許多質點所成,質點之中有空間(space);換言之,許多質點被空間隔離,不是接續的.在西曆紀元前五世紀以後,第二學說比第一學說格外發達,並且早已通行,不過只是理想的而非試驗的.十七世紀時包宜爾又用corpuscles之說來解釋種種化學上的現象.牛頓(Newton,1642—1726)尤極力贊成那原子學說,所以到了十八世紀之末,大家幾乎都認物質爲某數最小質點所成.此等質點叫作原子(atom),取希臘字不能再分之義,卽中國四書上所說"語小天下莫能破焉"的意思.牛頓對於分子本性的觀念,略如下段:

"我以爲似乎可有的,卽原始時天然生成的種種質點係凝固的,實質的,硬的,動的,不可透的;其大小與形狀,其他種品性,其與空氣之比例,皆足達其生成之原則.又此種始生質點旣爲凝固的,則其絕對的硬度,不但超過

於其構成之任何有孔之物體,並且永久顛撲不破;尋常人力絕不能使天生的一囫圇整個,分而爲二."(見 Optics, 卷三)

139. 多頓的傳略 (Dalton, 1766--1844) ❶——多頓名約翰(John),英國人,1766年九月六日生於 Cumberland 的 Eaglesfield 地方.他家累世務農.他父親係友社(Society of Friends)的會員;以紡織爲業;家境甚窮,而竭力使其子受稍好的教育.多頓嘗從本地一 Quaker School 的校長學習.他十一歲時已習過測量等學;十二歲時就起首在村中教書約二年;然後又做耕田工作約一年;十五歲時纔搬到 Kendal.此處他住十二年,在他的 cousin 所設之膳宿學校裏做教習三四年,然後升做校長凡八年.這十餘年間,他藉一盲目學者顧君(Mr. Gough)——與多頓終身事業極有影響者——的幫助,嘗以餘暇學習數學,哲學,希臘,拉丁,和法文.1787他起首教哲學;1793他搬到 Manchester, 做那裏新學校 (the New College) 的數學和哲學教習凡六年.及至1797,這學校搬到 York; 他仍留在 Manchester 終其身,做私塾和公家的數學和化學教習,有時被聘到 London, Edinburgh, Glasgow, Birmingham, 和 Leeds 去講演——雖然講演非其所長. 1844 年七月二十七日這位科學大家死於 Manchester, 他的像則從 1834 以來早就樹在那裏的市政廳中了!

---

❶ 參閱 Tilden 所著 "Famous Chemists."

色盲 (color-blindness) 現象是多頓 1794 首先發現的.他這發現的原由如下:多頓自己卽有色盲毛病的人,但他本不知道.一天他給他母親買一雙襪子,作爲禮物.他母親見了,很驚詫.因爲這襪子是大紅色的,而她是個 Quaker, 卽信仰一種特別宗教者,絕不好穿帶大紅色的東西.然而這雙襪子的顏色,在多頓看起來是個灰色和棕色中間的藍色!

多頓嘗於暇時做些試驗,其結果和其連帶的思想,隨時在 Manchester 的文哲學會(Literary and Philosophical Society)中發表.他嘗研究氣象學(見下),他是個物理家和化學家,尤長於理想. 1802 年,他有六篇論文發表,就中以 "Experimental Essays on the Constitution of Mixed Gases", "On Evaporation", 和 "On the Expansion of Gases by Heat" 爲尤著名.此等論文中講的有以下三個定律: (1) 他的部分壓力之定律 (law of partial pressure); (2) 他的另外一個定律——所有氣體,如其熱量之加增相等,其容積之加增也相等——這卽尋常所謂 Charles 的或 Gay-Lussac 的定律; (3) 多頓的同時人 Henry 的定律,卽氣體溶解於水之容量與壓力有正比例.這定律多頓也考察過.他說水的各質點之結合,固然較氣體質點密得多,然也有罅隙可以滲入;壓力愈大時,氣體質點被强迫而滲入於水的罅隙者愈多.

多頓嘗發現倍數比例之定律,而其原子學說,尤爲化學開一新紀元,以下當詳述之.那定律是 1803—4 年發現而 1808

年纔在他的化哲新系統("New System of Chemical Philosophy")中發表的.那學說之發現尙在1803以前,不過1807年纔在湯姆生的化學系統("System of Chemistry")中詳細發表.關於二者發現之先後,將來可以再講(207頁).且說那原子學說是使他的名譽昭著於科學界;故從1804年英國各處都請他講演.不過在外國,除白則里(Berzelius)外,大家卻當這學說是一種揣測而不切於事實.多頓著有化哲新系統三卷;第一卷在1808年,第二卷在1810年,第三卷則晚至1827年,出版.他晚年所受榮耀甚盛;法國科學院和倫敦皇家學會都舉他做會員.但他一生總是過簡單的生活. Sidgwich 教授嘗稱贊他道:

> "他有甚美的簡單品性和專一心思;這品性和心思能使他就其所見之理,一直繼續向前去求之,而不致轉向左手邊或右手邊;並能教他除眞理外無所崇拜."

尤其妙的是兌飛所下的批評:

> "多頓是個鹵莽試驗家,而幾乎總可找出他所要的結果.他相信他的頭腦,比相信他的手,多些."

140.多頓的原子學說之起點——多頓乃牛頓派學者;其初很注意氣候學(meteorology),對於北極光(aurola borealis)尤其如此.自1787年起,他做有氣候日記,一直有五十七年.其中記的約有兩萬次的觀察.從氣候學的研究,引到大氣成分和品性的研究,於是引到物理學上氣體的壓力,容量,播散等問題,最後又引到化學上物質的構成和原子的種類,大小,輕重

等問題,本是很自然的.實際上多頓的原子學說也是順着這途徑發生的.這有以下的種種佐證.

多頓自己在其筆記中說過:

"做氣象的觀察和猜想大氣的品性和成分,我既習慣久了,於是一個複雜大氣或二個或以上彈性流質的混合物,怎樣變成一種看似調勻的(homogeneous)質量,我覺得非常詫異.牛頓已經證明過……一彈性流質是物質的小粒點或原子組成;各原子互相驅逐之力之增加,與其距離之減少成比例.但近世的發現會訂定大氣含有比重各異的三個或以上彈性流質.然則牛頓的學說如何適用於他所不曾想到的例子,我不得而知."

當多頓時,通行的觀念,是大氣中一種氣體能以弱愛力溶解他種氣體,成化合物;此化合物復能溶解於水.照這說法,卻有許多困難.但多頓又說道:

"1801年我得個能完全免除這些困難的臆說.據此臆說,一種原子不驅逐他種原子,而只驅逐同種類的原子.這臆說對於兩種氣體無論比重如何都能擴散之說,很可容納;並使牛頓學說對於各氣體之任何混合物完全適用."

後來多頓又以這臆說爲不必有.當他起首冥想大氣的成分時,他假定各種質點的大小都是相同的,或說這種氣和那種氣如果容量相同,則其中原子之數彼此相等.及拿這假

定運用起來,見與事實不符,他乃將牠棄去,所以他說:

"當我將這問題再加考慮時,我始知彈性流質之粒點有不同的大小 (size). 這個影響, 我以前永未想到. 所謂大小者,我意是指在中心的硬質點和周圍的熱合攏而言.……於是每種氣體擴散於他種氣體的理由,除熱之膨力外,不消用別種膨力來解釋了."

他從此進而說道:

"彈性流質的質點,在溫壓情況均等之下,既有各異的大小,則應有之目的,自然是要測定那比較的大小和重量以及某容量中原子之比較數目.這就引到各氣體之化合和此等原子之數目諸問題."

統觀上述,我們對於多頓底原子學說的起點,自然充分明瞭.況上節已經講過,他本早有許多物理上的貢獻,然後才有原子學說嗎!

141.多頓對於原子的概念——多頓對於原子的概念,可分作四層來講: (I) 什麽是原子;(II)什麽是原子的大小;(III)原子的種類是一個或多個;(IV) 氣體怎樣擴散. 這都可引多頓自己的話來說明.

(I) 1803 年九月六號他的筆記中說過:

"物體最後原子乃在氣體狀態時被熱圍繞之質點或是些彈性小圓質點之中心或仁(nuclei)."

(II)他在其化哲新系統中說道:

"所謂一個最後質點之大小 (size) 或容量者,我意……指當在純粹彈性流質的情形之下這質點所佔之空間.照此意義,質點之 bulk 乃指假定不能穿過之仁的 bulk 和其周圍的 repulsive atmosphere of heat 的 bulk 而言."

他又嘗說:

"所謂大小者,我意是指中心的硬質點和周圍的熱合攏而言.……我找出彈性流質的質點的大小必須各異.因為一容氮和一容氧如果化合將成二容氧化氮("nitrous gas").此二容中所有氧化氮原子之數,不能多於一容氮或氧所有原子之數."

(III) "假使水的質點,有些較其餘的重,又假使一容量的水,偶然恰為此較重質點所成,則其比重上必有大影響.此等假定與所知事實不合.這不過拿水作個例,其餘物質也是如此.所以我們可下一判斷:所有調勻物質之最後質點,其重量形狀等等完全相同,換言之,即水之每一質點,同於水之其餘質點,氫之每一質點,同於氫之其餘質點,餘例推.至於不相類似的質點之集合,如謂為完全相等,似無可以承認的理由."

(IV) "我們如果細想一容純粹彈性流質中球形質點的位置,則知其類似一正方堆之彈丸的位置;各質點必位置成水平層,每四質點為一正方;上層中每一質點

靜列於下層四質點上,其與四質點的切點,在水平平面上或在經過那四質點之中心的平面上成 45°.因此理由,壓力各處均平.但如果任何器皿中這一氣體與那一氣體同時存在,則有一種大小 (size) 的彈性球形質點之面與另一種大小的質點之面相切;此等混雜質點之切點,可有從40°至90°種種之不同;因爲這個原因,內部(intestino)之運動必然發生,這種質點必然推盪那種質點……所以內部之運動必然繼續下去,直至各質點到了對面之器壁,與其可相靜處之點接觸方止,最後乃能達到平衡.於是每一氣體完全擴散於另一氣體."

還有一層值得特別聲明者,卽原子有各異的大小.多頓既證明此說,又認氣體原子爲球形質點,於是他進而測算原子之直徑(與氫原子的比較直徑).他的程式是

$$某原子之直徑=\sqrt[3]{\frac{此原子之重(以氫=1爲標準)}{該氣體之比重(以氫=1爲標準)}}$$

142.多頓對於化合原子數目之假定——多頓學說之最大用處在乎能說明原子化合時有簡單數目上的關係.爲達到這個說明起見,他曾訂出下列之法則與簡單之假定.在他的化哲新系統中,他說:

"如有兩物體A和B化合,其化合的次序如下,從最簡單的起首,卽:

1原子A+1原子B=1原子C,二原子化物(binary)

1原子A+2原子B=1原子D,三原子化物(ternary)

2原子A+1原子B=1原子E,三原子化物(ternary)

1原子A+3原子B=1原子F,四原子化物(quaternary),

餘類推."

式中右邊所說的原子C,原子D,等等,應當作爲分子C,分子D,等等.

多氏既立原子化合之法則,又下簡單而太隨意之假定:

"第一.當二物體A和B只知有一種化合物時,此化合物必須假定爲二原子化物,除非有特別理由證其不然.

"第二.當察知有兩種化合物時,此兩種化合物,必須假定爲二原子化物和三原子化物.

"第三.當得有三種化合物時,我們應假定一個是二原子化物,兩個是三原子化物.

"第四.當察知有四種化合物時,我們應定爲一個是二原子化物,兩個三原子化物,和一個四原子化物.

"第五.一個二原子化物,比重上應該較其成分之混合物重些.

"第六.一個三原子化物,比重上應該較一個二原子化物和一個簡單物體之混合物重些,此二原子化物,若與此簡單物體化合,則成爲該三原子化物.

"第七.上述之規則和觀察,如C和D,D和E,等等化合時,一律適用."

所以說上列假定是太隨意者,很易知道.我們可以問:如果我們只知A和B的一種化合物,爲什麼這種必是二原子化物,而不是三原子化物呢?另外一種,將於隨便何時可以發現;爲什麼這後來發現的,必是三原子化物,而不是二原子化物呢?可見這些假定,很有缺點,無怪多氏對於水和阿莫尼亞等每一分子中的原子數目,有些就因此弄錯了.

143.多頓測定原子量的方法——大家幾乎都知道多頓是第一個測定原子量的人.不過許多與原子有密切關係的定律,當時既然尚未發現,那麼最要緊的問題,就是多頓究竟怎樣測定他的原子量?他親自利用天平來測定,還是單"在紙上運算"呢?如果單"在紙上運算",那麼越發奇怪,他到底怎樣運算呢?以下是這問題的必要答案.

1803年九月六號多頓的筆記中說過:

"從水和阿莫尼亞的組成,我們可以推知氮原子與氧原子之比是1與1.42.

所以一原子的氧化氮應該比氮重2.42倍;

一原子的氧應該比氧❶重1.42倍.

據此則1分氧將需1.7分氧化氮.

Chenevix $61\frac{1}{2}$ (硫) $+38\frac{1}{2}$ (氧) $=$ 硫酸,

於是 $61\frac{1}{2}+19\frac{1}{2}$ 應該是亞硫酸,

❶ Pattison Muir 說此處"氧"字當作氮字.

這使硫與氧之比差不多是3.2:1.

　　　　硫　氧

Thenart ❶ 56+44,

　　　　　56+22亞硫酸,

Fourcroy 說 85+15亞硫酸."

據 Roscoe 和 Harden, 多頓所以說一原子氧之重是一原子氮的 1.42 倍者,係根據 Austin 底阿莫尼亞的分析 (見 Phil. Tran. 1788)和賴若西埃底水的分析. Austin的結果,是阿莫尼亞中氮之重四倍於其氫;賴氏的結果,是水中氫與氧之重有 1:5.66 之比例率.多頓利用其上節第一條的假定,認阿莫尼亞是一原子氮和一原子氫所組成,於是氫的原子量=1,氮的原子量 =4.他又假定一分子水中有氫和氧各一原子,於是氧的原子量=5.66.因4:5.66=1:1.42,所以說一原子氧之重是一原子氮之重的1.42倍.

多頓所以說一原子 (實在是一分子) 氧化氮之重 2.42 倍於氮者,也是從假定這化合物含氮和氧各一原子計算;因爲一原子氮 =1,一原子氧 =1.42, 相加故等於 2.42.

他所以說 1 份氧將需1.7份氧化氮者,也是從假定一原子氧與一原子氧化氮計算;因爲 1.42:2.42大概等於1:1.7.

至於氧和硫之比例,照 Chenevix 的硫酸 (SO_3)之分析,幾乎是1:1.6.但多頓所以斷定硫之原子量大概 3.2 倍於氧之原子量者,因他假定在兩種氧化硫中,第一種含一原子硫和

❶ 作者按 Thenart 似乎當作 Thénard.

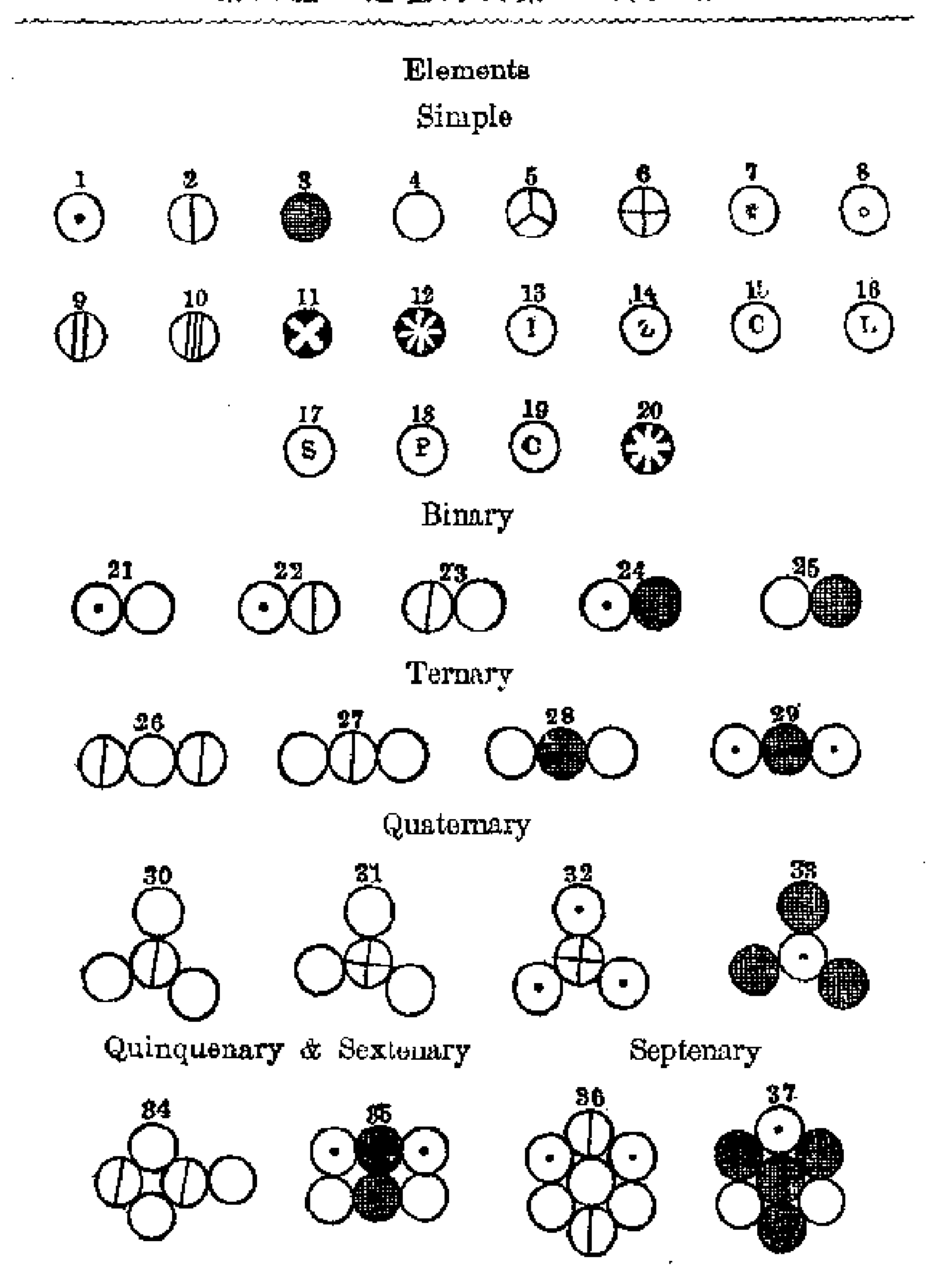
一原子氧,第二種則含一原子硫和二原子氧.換言之,他假定兩種氧化硫是 SO 和 SO_2,其實是 SO_2 和 SO_3.

144. 多頓底原子量表——1803年九月六號多頓筆記中列有四原素和十化合物之原子的比較重.六個星期之後,他在 Manchester 的文哲學會中宣讀一篇論文——1803宣讀的,但是1805出版的——其中他說:

"考察物體的最後質點之比較重,據我所知,乃完全一個新題目;近來我對於這個考察進行得很有成效.這篇論文不能述其原理,但可照我用試驗測定者附錄其結果."

於是他又列一原子量表,比九月六號的多含七個原素.除氫的數值外,二表中的數值很不相同.他的1806年筆記和1808和1810年化哲新系統中,各有原子量表,彼此稍有出入.1807年以前,多頓幾乎完全依賴他人的分析給料,嗣後他卻自做試驗,但始終並不精確.所以他往往拿化合重當原子重,又不能說出或認定分子和原子的區別.下表所以指示多頓的和近世的數值的差異;並為讀者參考起見,特將1810年化哲新系統中他所創用的符號和各原素和化合物的比較重照錄於下:——

	氫	氮	炭	氧	鐵	銀	水	一氧化炭	二氧化炭
多頓的數值	1	5	5	7	38	100	8	12	19
近世的數值	1	4.66	6	8	28	108	19	14	22



本頁乃多頓表示各原素或各化合物所用的隨意符號；他並將各符號編成號數.

下頁乃他的各原素的名稱和原子量或各化合物的名稱,成分,和分子量.

Fig.
1. Hydro. its rel. weight ……1
2. Azote ……5
3. Carbone or charcoal …… 5
4. Oxygen …… 7
5. Phosphorus …… 9
6. Sulphur …… 13
7. Magnesia ……20
8. Lime……23
9. Soda ……28
10. Potash ……42

Fig.
11. Stronties …… 46
12. Barytes……68
13. Iron …… 38
14. Zinc …… 56
15. Copper…… 56
16. Lead…… 95
17. Silver ……100
18. Platina …… 100
19. Gold …… 140
20. Mercury…… 167

21. An atom of water or steam, composed of 1 of oxygen and 1 of hydrogen retained in physical contact by a strong affinity and supposed to be surrounded by a common atmosphere of heat; its relative weight =. ……8
22. An atom of ammonia, composed of 1 of azote and 1 of hydrogen 6
23. An atom of nitrous gas, composed of 1 of azote and 1 of oxygen 12
24. An atom of olefiant gas, composed of 1 of carbone and 1 of hydrogen …… 6
25. An atom of carbonic oxide composed of 1 of carbone and 1 of oxygen ……12
26. An atom of nitrous oxide, 2 azote + 1 oxygen ……17
27. An atom of nitric acid, 1 azote + 2 oxygen ……19
28. An atom of carbonic acid, 1 carbone + 2 oxygen……19
29. An atom of carburetted hydrogen, 1 carbone +2 hydrogen… 7
30. An atom of oxynitric acid, 1 azote + 3 oxygen …… 26
31. An atom of sulphuric acid, 1 sulphur + 3 oxygen……34
32. An atom of sulphuretted hydrogen, 1 sulphur + 3 hydrogen 16
33. An atom of alcohol, 3 carbone + 1 hydrogen……16
34. An atom of nitrous acid, 1 nitric acid + 1 nitrous gas……31
35. An atom of acetous acid, 2 carbone + 2 water ……26
36. An atom of nitrate of ammonia, 1 nitric acid + 1 ammonia + 1 water …… 33
37. An atom of sugar, 1 alcohol + 1 carbonic acid …… 35

145. 倍數比例定律之發現 —— 多頓以前已知氮的氧化物有三種,即 N_2O, NO, 和 NO_2, 其中與同重之氮化合之氧之比例爲 1 : 2 : 4. 又兩種氧化炭中氧之比例率爲 1 : 2, 也是當時所已知的. 1803 年多頓的確引用過這些事實,並且從前人分析的給料,用氧的原子量 = 7 爲單位,算出三種氧化氮中氧與氮之比是 7 : 10, 7 : 5, 14 : 5 (應該是 4:7, 8:7, 16:7),又算出二種氧化炭中氧與炭之比是 7:5, 14:5 (應該是 4:3, 8:3). 不久 (1804) 他又親自分析沼氣 (marsh gas) 和成油氣 (olefiant gas),察知二氣體中氫的重量幾乎也有 1:2 的比例率.於是他乃創建其倍數比例定律:當二個或以上化合物中含相同各原素時,設其中一原素之重爲恆數,則其餘某原素在各化合物中對待之重有簡單倍數之比例.

146.原子學說與倍數比例定律發現之先後 —— 案多頓所訂之二原子化物,三原子化物,四原子化物等各規則中,本暗含有倍數比例在內.無怪其初大家都照多頓底好朋友湯姆生的說法,以爲多頓從分析得來的定律是其原子學說的基礎,即:欲說明試驗上倍數比例的事實,他乃有理論上的原子概念.此說經過八十餘年,化學界無不相信,那知其實恰好相反.

據 Roscoe 和 Harden [1],當 1895 年,多頓自己試驗室的筆

[1] A New View of the Origin of the Daltonian Atomic Theory, 1896.

記偶然發現於 Manchester 文哲學會的屋中,此屋即多頓曾做試驗之處.從此筆記乃知1801年以前多頓已用牛頓學說解釋播散現象,如前所述.雖然1803年的原子量表中已列有二種炭氫化合物的數值,但此表係1805年才出版的.照種種佐證,我們知道到了1804年夏天,多頓才做此二種化合物的分析.大概那表中此二化合物的數值,是1805年加進去的.總而言之,多頓是先有原子學說,然後纔有倍數比例之定律.那學說是演繹的,不是歸納的.

147. 原子學說與化合各定律的關係 —— 所有化學上的現象,所有物質的一切化分和化合,無論如何的複雜,也無論在何時何處,無形之中一定要按着一些定律而進行,而且一定逃不出這些定律的範圍.這些定律,可以分爲三種如下:——

(1)定比例的定律(law of constant proportions);

(2)倍數比例的定律(law of multiple proportions);

(3)交互(或當量)比例的定律(law of reciprocal or equivalent proportions).

多頓的原子學說最大的成功,就是無論以上那個定律,都可拿原子學說解釋得簡單而明瞭.故以下特將這三個定律分別詳述之.

(甲) 定比例

148.定比例的定律 —— 在點金時期和製藥時期,化學上

定性的和定量的工夫都很沒有.在燃素時期,大家都偏重於定性的而定量的工夫仍然欠缺.到了卜拉克和賴若西埃,化學上始有定量的測定.他們二人的工作,已暗中拿定比例的定律——元素或化合物以定比例的重量相化合——為根據,賴若西埃幷且發現了物質不滅的定律.多頓的學說是說原子是不能再分的,是說各異原子各有各的重量.那麼定比例的定律當然可以從這學說引申出來.反之,假如這定律不對,多頓的學說必耐不起實驗的考試.雖然,定比例的定律是卜老斯自己首先用試驗證明的,並且是卜老斯所極端主張的.

149. 卜老斯的傳略 (Proust, 1755—1826) —— 卜老斯名 Joseph Louis, 法國人, 1755 年生於 Angers. 他父親是個配藥師傅;他自小就也練習配藥,稍長即到巴黎從著名配藥師學習.他嘗從 Rouelle 習化學,極其用功.他先做 La Salpêtrière 醫院中配藥部的職員,又在 Palais Royal 教化學. 1784 他嘗坐氣球上升幾乎遇險.

西班牙政府見當時法國化學非常發達,幷且知道化學之應用非常要緊,特聘卜老斯去到 Segovia 的炮軍學校當教授.不久西班牙政府又在 Madrid 創辦一化學專門學校,又請卜老斯為教授.所以他的著名工作都是在西班牙的試驗室中做的.那裏試驗室中一切設備非常完美,例如常用器皿亦多屬白金製的.可惜 1808 當法國和西班牙戰爭時,法軍佔

了 Madrid, 竟將卜老斯的試驗室燬壞了,因此他的工作不得不宣告中止甚至終止了!

後來拿波侖想在法國提倡製造蔗糖,特别請卜老斯辦一工廠,卜氏辭而不就. 1819 法國科學院特聘卜氏為會員.他死於1826年七月五日.

150. 卜老斯證明定比例定律的試驗——卜老斯於1799年,即查知天然的和人造的炭酸銅,其成分完全無異.他的試驗結果如下:——

重量100份的銅,在硫酸或硝酸熱溶液中,若用炭酸鈉或鉀使之沈澱,每次都得180份綠色炭酸銅.將這炭酸銅蒸溜,則發生10份水;又於炭酸氣放出後,剩黑色氧化銅125份照此屢試不爽,卽從100份銅永遠得125份黑色氧化銅.故人造炭酸銅的成分,是:

銅	= 100	= 55.6	69.4 (銅+氧)
氧	= 25	= 13.8	
炭酸氣	= 45	= 25	
水	= 10	= 5.6	
(鹽基性)炭酸銅	= 180	= 100.0	

他用100份天然礦物孔雀石(malachite)溶解於硝酸後,炭酸氣放出,並剩1% 土質殘渣.取此液使之沈澱,則能還原

得99份人造炭酸銅❶.又以同樣的孔雀石100份(以grains計算),放坩堝中,爐燒後,有71份黑氧化物剩下.如減去不潔之物體2%,則只剩69份.此69份氧化銅,與99份人造炭酸銅大略相當.

總之卜老斯由試驗所知者,可分爲三事.第一,無論用火燒方法,或溶解於硝酸或其他方法,銅之氧化,永遠不能超過26%,即從100份銅,只能得125份黑氧化銅.第二,天然的炭酸銅,可用化學方法,使變爲人造的炭酸銅,而其重量相同.第三,最概括的,卽天然的和人造的炭酸銅,其成分完全相同.卜氏乃下一結論曰:

> "既然100份天然炭酸銅,溶解於硝酸後,由鹼性炭酸能使之復得100份人造炭酸銅,而且既然此二種化合物中之鹽基同是黑氧化銅,我們必須承認當化合物生成時,冥冥中若有一物手持天平;我們必須斷爲在地下深處的天然作用,與在地面和經由人力時天然作用無異."

這就是說原素等化合之比例,是天然一定的,人力不能增減.

151.貝叟來和卜老斯的辯論——貝叟來(Berthollet見310節)和卜老斯都是法國人.貝氏是賴若西埃的弟子.賴氏

❶正式(normal)炭酸銅,尙不知道.但所知道的,有許多鹽基性炭酸銅,其中重要的有程式(1) $CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$,卽天然的孔雀石;(2) $2CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$,卽藍礦石(azurite).此處所謂炭酸銅,應作爲鹽基性的.

是暗認定比例的定律之人,卜老斯又用實驗說明此定律,而貝氏獨反對之.當1799年卜氏發表他的炭酸銅的試驗時,貝氏在埃及也發表他自己著的化學愛力的定律(311節).這論文中的主要觀念,正與定比例的定律相反.他說一物質可與有交互愛力的另一物質,以一切比例相化合.後來貝氏又包括這觀念於他的靜力化學的論文中.自1799至1808,前後八年之間,二人各持一說,不肯相讓.要知二人是在眞理上辯論,毫無意氣用事的地方. Wurtz 嘗批評道:"他們的討論,自始至終,雙方各有論理的力量,各尊敬眞實與正誼,這都是永遠沒超過的."雖然,貝叟來之說,只根據於理論,卜老斯之說,則根據於事實.最後貝氏所說的道理,被卜氏一條一條的駁倒,然後那定比例的定律纔宣告成立.

152. 貝叟來對於定比例定律的抗議 —— 貝叟來相信物體質量(mass)之多寡,在化合上有重要的關係.這固然完全不錯,並且是化學平衡中必不可少的道理.然謂質量之影響,不但及於化合之種類和程度,並且及於化合物之成分,則錯誤了.他以爲化學上的反應,旣靠着互相反應的物質之量,那末假使二物質相化合成一化合物時,此化合物中一個成分的質量加多,則所得的化合物,當然更富於這個成分.推貝叟來之意,化合物中之成分,充其量可以繼續變遷,可有各異之比例.其所以能有一定比例者,他歸之於物理上的原因.因爲某成分或結晶析出,或蒸溜出去,以致此一成分之質量,即

使加多,亦只有一部份與他成分相接觸相反應而已.他又想拿直接的例子,來證化合物之成分有可變的比例.各溶液,各合金,各玻璃,各金屬氧化物,還有各鹽基性的鹽類,他都當作實例❶.

153. 卜老斯對於定比例定律的辯護——卜老斯答復貝叟來的批評,有許多論文,載在1802—1808年的法國物理雜誌中.卜氏承認幾個相同原素所生的化合物,不止一個.但他知道這些化合物的數目是很小——常常只有兩個;又知道每一個的成分,是完全一定的,而且化合比例率的變遷,是猛然的,是頗多的(sudden & considerable).(例如 FeS & FeS_2,不過卜老斯對於這兩個的成分,試驗的不對.)貝叟來的意見,以爲化合物的成分,視物理上的情形而異.卜氏則認此說無適當理由.因爲人造的化合物,與天然的比較,其成分相同.難道深地下礦物生成時的情形,能與我們試驗室的情形相同嗎?況且不但人造的與天然的比較,卽同是一種天然物,而隨便地球各處——秘魯和西伯利亞,或日本和西班牙——得來的,其成分亦很相同.以卜氏之勤奮,所得的事實足以證明

---

❶ 1. 燒鉛於空中,在鉛之熔點(327°)以下的溫度時,得灰黑色的 Pb_2O, 強熱之得 PbO, 在500°久熱之,則得 Pb_3O_4, 所以燃鉛於空中,充其量所得不過丹鉛 Pb_3O_4. 若用稀硝酸處理丹鉛,則得較高的棕色氧化物, PbO_2.

2. 貝叟來用多寡不同的鹼質,與 Cu, Hg, 和 Bi 的鹽類化合,所得之沈澱,乃數種鹽基性鹽類.例如 $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$, $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, 等等.

定比例的定律者,非常的多.他查知銅,鉛,銻,鈷隨便變更其情形和比較的質量,而所得之氧化物和硫化物,每有一定的成分.至於貝叟來謂爲化合物的各溶液,各玻璃,和各合金,卜氏却認爲混合物.卜氏又利用定比例之定律,來辨別化合物與混合物.

154. 許台的傳略 (Stas, 1813—1891) —— 許台名 Jean Servais, 比國人, 1813 年生於 Louvain. 先習醫學; 1835 年,他做果林根皮精 (phloridzin) 的研究,因巴黎杜瑪 (Dumas) 的試驗室中設備很好,他乃到那裏去學習.他雖然不能測定 phloridzin 的式子,但曾證明用酸處理時變爲 phloretin 和葡萄糖.其初他和杜瑪同做有機化學的試驗;他們用苛性鉀或石灰與各異醇,醚,或有機鹽相反應,得各種鉀鹽或鈣鹽,並證明有些與天然的相同.不久他們又同做炭的原子量的測定;這是許台一生的大事業——原子量的測定——的起點.自1840年起,他在不拉賽爾 (Brussels) 的皇家陸軍學校做化學教授二十五年.因爲嗓子有病,不能教書,他乃辭去教授,而就造幣廠中的職務. 1872 他又辭職居家,直至 1891 年死於不拉賽爾.

許台對於有機化學和法化學(forensic chemistry)各有貢獻,而原子量之測定,不但佔他生平工作的大部分,並且他的精細幾乎空前絕後,化學界應當永遠奉爲模範.要知 Prout 的假說(208 節),實在是許台的測定的原動力.因爲要試驗那

體說,許台自己訂下許多問題,例如(1)原素在各異温度和壓力時能不能分解爲更簡單的物體?(2)一切原素是不是都從一個原始原素(protyle)生出來的?(3)一原素的原子量是不是絕對不變?(4)一切原素的原子量是不是氫的原子量之倍數?從二十餘年堅苦卓絕的實驗,他對於(1),(2),和(4)乃有負的答案,對於(3)乃有正的答案.原子量之交互關係上的研究(Recherches sur les Rapports réciproques des Poids Atomiques)和化學比例各定律上的新研究(Neuvelles Recherches sur les Lois des Proportions Chimiques),即他的各項論文中的兩個例子.

此處應當將許台的試驗如何精細的情形,略講幾句.他所用的天平,大的可秤 1 kilo,靈到1 mg;小的可秤25 g,靈到0.03 mg.他將一切重量都算成眞空中的重量;他的器具都子細的規定過.他所用玻璃器具,預先在氧化鎂中燒至變軟,以免做高温試驗時重量上受玻器的影響.他所用的水,蒸溜過三次,先將蒸汽通過紅熱氧化銅,用白金凝結器接受之,最後如此純潔,蒸乾後毫無渣滓.他的銀係用五種方法製取的;他的氯化鉀用四種方法製取的.他在閉器中做蒸發以防塵土;在暗室中做見光易變的沈澱.總而言之,許台的精細程度,雖然到了現在,尙覺難以超過.每一原素的原子量,在他的許多測定中,其差異不過 0.01—0.005, 即從一百分之一到二百分之一.許台嘗稱贊他的前人道:

"著名的白則里(Berzelius)拿半生的精力,專號用之於化學比例之審定.他的工作將替他的聰明和天才留一不朽的紀念坊.我當困難時,不要說輕率時了,嘗讓這些比例受白則里的細微反復的約束(方法).那約束嘗使我折服於一件事,卽他的分析之巧,就讓有人與之相等,卻從來無人超過."

然則我們若拿這一段轉贈許台,當作他自己的傳贊,似乎更加適當!

155. 1865 許台試驗定比例定律之精確 —— 精確的分析是白則里介紹的,當卜老斯的時候還沒有.卜氏的試驗,錯誤往往有1—2%,在極端的例中,或竟至於20%.所以我們卽使從卜老斯之後,相信定比例之定律,然此定律之精確,究竟至於什麼程度,仍是疑問.白則里和他人的精確分析,雖已證明此定律只有甚小甚狹之差異的範圍.但1860年,瑞士化學家 Marignac 曾做許多試驗——在當時很算精細的——來考察卜老斯的臆說.他說雖在最固定的化合物中,這定律或者也有些差異.這差異固然很小,然用很細的試驗,可以試出.後來比國分析大家許台拿此說最嚴格的試驗起來,1865發表一個報告,纔證實這定律非常精確.先是許台曾用各異方法合製氯化銀,其結果在1860年發表.他用某重量的各樣銀子(用各異方法製取的),溶解後,各加食鹽變成氯化銀.各樣銀子所需食鹽之量,不得完全相等,他於是有了比較.他拿用

氧氣和氫氣吹管所蒸溜的銀子做標準,所得的食鹽比較之重如下:——

製銀的方法	所用食鹽之量
1. 蒸溜的	100.000
2. 電解 AgCNO, 再將所得之銀溶解	99.998 99.999 99.907
3. 用乳糖使硝酸銀還原,再將銀溶解	99.994 99.995 99.999
4. 用亞硫酸物使硝酸銀還原,再將銀溶解	99.997
5. 用炭酸鈉和硝酸鈉溶解氯化銀,使之還原	99.995
6. 用木炭和石灰,與氯化銀同熱,使後者還原	99.901

在這些試驗中,平均起來,所有對於平均值(mean value)之差異,不過0.002%.

許台又於常溫和100°時,用各樣氯化錏(用各異方法製取的),使一定重量的銀子生沈澱.其結果如下:——

氯化錏的取法	100份銀所需的氯化錏
1. 用鹽酸和阿莫尼亞的冷液,比例率在常溫時測定.	49.600 49.599 49.598

2. 氯化物在常壓時昇華, 比例率在常溫時測定	49.598 49.597 49.598
3. 氯化物在常壓時昇華, 比例率在120°時測定.	49.597 49.602 49.598
4. 氯化物在真空中昇華, 比例率在常溫時測定.	49.598 49.592
	=平均 49.597

在這些試驗中,平均起來,所有對於平均值之差異,不過0.004%.

由上列二表的結果,所以許台下個判斷,說定比例的定律是恰準的;上列結果,不免微有差異者,乃在試驗情形上的錯誤範圍以內,并非那定律不能恰好適用.

(乙) 倍 數 比 例

156. 倍數比例定律之發現者 —— 倍數比例的定律,即當A和B二物質化合能成多種化合物時,如這些化合物中A之重量都相同,則其中B之重量有簡單整數之比例.

這個定律,除承認A和B可依各異比例化合外,尚承認(1)每種比例是固定的,(2)各異的固定比例,不是彼此獨立沒有簡單關係的.譬如成水之氫與氧,既有1:8之比例率,則氫氧二氣在所成之他種化合物中,必依比例率2:8,3:8,4:8,

或 1:16,1:24,1:32 相化合.就普通言,此等比例率是 $(m \times 1):(n \times 8)$,其中之 m 和 n,各為整數.但氫和氧不能依比例率如 1.107:8 或 1:7.823 者相化合,因為這種命分數的比例率,完全與水中氫氧二氣化合之比例率無關的原故.

貝叟來既不承認定比例之定律,自無發現倍數比例之餘地.卜老斯呢!雖然他極力證明了定比例,又知道在許多例子中間,有二種或以上固定比例之存在,因為他的分析不準,他卻沒發現倍數比例之定律.例如兩種硫化鐵中,他說

(1)硫與鐵之比 =60:100, 最小的(minimum),

(2)硫與鐵之比 =90:100, 最大的(maximum).

則是硫之比例率為 2:3.但實際上應該是 57:100 和 114:100;那麼就是 1:2 的倍數比例了.又卜老斯知道氧與 100 銅化合之量有兩種.這兩種應該是 12.6 與 25.2 之比,然他因分析上的錯誤,所得的是 16 與 25 之比.所以發現倍數比例定律的人,非推多頓不可.不過多頓的試驗,并不能比卜老斯的更精更準,然而他居然能發現這種關係,多頓之才識,真可敬佩呀!雖然,我們可以說卜老斯的工作,離發現倍數比例定律,似乎不遠;假如不是卜氏正做試驗的時候,多頓已發現了這定律,卜氏或者也就發現了.

157. 1808 湯姆生 (Thomson) 和鄔列斯敦 (Wollaston) 對於倍數比例之貢獻——湯姆生嘗於 1804 年,聽多頓自述其原子學說.倍數比例之定律,即此學說之一部份.1808,湯姆生

於其化學統系(System of Chemistry)第三版中,將多頓的這定律之發現公布.這定律一經發現之後,就有許多證據來幫助牠.湯姆生自己於1808卽知草酸化物(oxalates)有兩種,鈣與鍶各有兩種草酸化物,尤可注意.他說:

"假定炭酸鉀(potash)之量爲100份,如使之變成草酸化物所必需的草酸之重爲 x,那麼 2x 將使之變成過草酸化物(superoxalate)了."

"有兩種草酸化物,可令人注意者,卽第一種中所含鹽基比例,恰好是第二種中所含之二倍."

湯姆生的論文,於1808年一月二十八日在皇家學會讀過了剛纔兩個星期之後,那學會秘書郞列斯敦,就說有三種草酸化物之存在;三種中草酸比較之量,爲1:2:4.他又證明(1)炭酸化物(2)硫酸化物各有兩種.(1)之兩種中,炭酸氣之比例率,是1:2.因他查知 4 grains 酸性炭酸❶化物加熱後,只放出一半的無水炭酸,而此量適與 2 grains 正式炭酸化物完全分解時放出的相等.(2)之兩種中,他說"super-sulphate of potash"所含硫酸之量,恰爲只使該鹽基中和必需之酸之二倍.

當日既知同一酸質與同一鹼質能生二種或三種的鹽,又知這些鹽之不同,在乎比較的含酸少些或多些;故用sub-

❶極純淨的炭酸氫鈉只有中和性,不可因其名爲酸性炭酸鹽就當牠眞有酸性.

acid 和 super-acid 兩名詞以表示之,前者含酸少些,後者多些❶.

他又對於三種草酸化物命名爲 oxalate, binoxalate, 和 quadroxalate.

郎列斯敦做試驗的時候,還沒聽說多頓的工作.所以郎氏也可算獨立的發現倍數比例的定律.不過他聽了湯姆生述說多頓的學說和定律以後,就不繼續研究倍數比例了.

158. 1810 白則里 (Berzelius) 證明倍數比例的定律——白則里既知貝叟來和卜老斯的爭辯,又聽說多頓的學說和郎列斯敦的試驗,然而他對於倍數比例之定律,仍不能躊躇滿志.按湯姆生和郎列斯敦的試驗,大概靠著指示劑來測量中和度(neutrality),其精確程度,無從定奪.這且不論,白則里對於那原子學說,尤覺其實驗上的佐證和精確,太嫌欠缺.以爲如此重大學說,在物質化合上極有關係,非有確鑿基礎不可.恰好他察知鹽基性氯化鉛中,和鹽基性氯化銅中,所含鹽基之量,爲其中和性的氯化物中的四倍.他於是極概括的,極詳細的,研究各物定量上的成分.凡當時知道的重要化合物,幾乎都包括在內;凡卜老斯研究過的,他都重新研究之.其結果發表於1811—1812年之間,標題爲"測定無機物質之定比

❶ 郎列斯敦所說的 subcarbonate = 我們的 normal carbonate
郎列斯敦所說的 carbonate = 我們的 acid or bi-carbonate
郎列斯敦所說的 sulphate = 我們的 normal sulphate
郎列斯敦所說的 supersulphate = 我們的 acid or bi-sulphate

例和倍數比例論文"("Essay to Ascertain the Fixed and Simple Ratios in Which the Constituents of Inorganic Nature are Combined"),他說:

"下述各試驗,可以證明當A和B二物質以各異比例化合時,常有下列的各種固定比例: 1A 與 1B (這是 minimum 中的成分);1A 與 $1\frac{1}{2}$ B 或 2A 與 3B 說不定更對些;1A 與 4B.但在我的試驗中,從無一個1A 與 2B 的例子."

<table>
<tr><th colspan="3">各對氧化物中氧與某原素A之比例</th><th>與同量A化合之氧之比例</th></tr>
<tr><td rowspan="2">鉛
氧</td><td colspan="2">氧化鉛</td><td rowspan="2">7.8 : 15.6
或 1 : 2.00
或 1 : 2</td></tr>
<tr><td>黃色的
100
7.8</td><td>棕色的
100
15.6</td></tr>
<tr><td rowspan="2">銅
氧</td><td colspan="2">氧化銅</td><td rowspan="2">12.3 : 25
或 1 : 2.03
或 1 : 2(大約)</td></tr>
<tr><td>紅色的
100
12.3</td><td>黑色的
100
25</td></tr>
<tr><td rowspan="2">硫
氧</td><td colspan="2">氧化硫</td><td rowspan="2">97,83 : 146,427
或 2 : 2.993
或 2 : 3(大約)</td></tr>
<tr><td>無水亞硫酸
100
97.83</td><td>無水硫酸
100
146.427</td></tr>
<tr><td rowspan="2">鐵
氧</td><td colspan="2">氧化鐵</td><td rowspan="2">29.6 : 44.25
或 2 : 2.99
或 2 : 3(大約)</td></tr>
<tr><td>第一鐵
100
29.6</td><td>第二鐵(紅色)
100
44.25</td></tr>
</table>

白則里用精密之分析,找出每一例中,各有倍數比例之存在,硫化鐵之例,尤其特別有趣.因卜老斯常因分析硫化鐵有了錯誤,以致不能發現這定律,白則里不但證明多頓之定律,並能更正卜老斯之錯誤.

159. 倍數比例定律的精確——白則里之分析,固然很算精細,然只證明在$\frac{1}{2}$%以內這定律可以適用;若在比這更狹的範圍中,就靠不住了.要知並沒有特別研究,去試驗這定律的精確程度,不過從後來可能的精確分析的給料中,卽原子量的測定,我們找出兩種,間接的可以供給這個用處.這兩研究中,都有許台的名字.第一種(I)是1849年許台測定化合成炭酸氣的一氧化炭與氧的比例率;第二種(II)是1840年杜瑪(Dumas)和許台找出炭酸氣中炭與氧的比例率.從這些給料,我們就可比較兩個氧化炭中,與等重之炭化合的氧之重量.兩種研究之結果如下表:

I. 從一氧化炭和氧合成炭酸氣(許氏).

氧化銅放出的氧之量	所得炭酸氣之量	發生100炭酸氣的氧化炭之量
9.265	25.483	63.641=平均+.001
8.327	22.900	63.637=平均-.003
13.9438	38.351	63.643=平均+.003
11.6124	31.935	63.637=平均-.003
18.763	31.6055	63.641=平均+.001
19.581	53.8465	63.636=平均-.004
22.515	61.921	63.641=平均+.001
24.360	67.003	63.642=平均+.003
		63.640=平均

法用一氧化炭子細使潔後,通過已秤的紅熱氧化銅,再將氧化銅所失之重,和所得炭酸氣之重,秤之.此法與杜瑪所用水的合成之方法完全相似.

II.從炭和氧合成炭酸氣(杜許二氏).

法用秤好純淨之炭,燒於過剩的氧氣中,所生炭酸氣,用苛性鉀吸收後,秤之.

炭　類	所用炭之重	所生炭酸氣之重	100 炭酸氣中所含的炭之重
natural	1.000	3.671	28.241=平均-.025
graphite	.998	3.660	27.268=平均+.002
天　然	.994	3.645	27.270=平均+.004
石　墨	1.216	4.461	27.258=平均-.008
	1.471	5.395	27.248=平均-.018
artificial	.992	3.642	27.237=平均-.069
graphite	.998	3.662	27.253=平均-.013
人　造	1.660	6.085	27.281=平均+.015
石　墨	1.466	5.365	27.307=平均+.041
	.708	2.593	27.251=平均-.015
diamond	.804	3.1675	27.276=平均+.010
鑽　石	1.218	4.465	27.301=平均+.035
	1.232	4.517	27.263=平均-.003
	1.376	5.041	27.275=平均+.009
			27.266= 平均

炭酸氣中炭之百分量,從各家合成的研究所得的"普通平均數"❶是 27.278.

但假定炭酸氣之成分是固定的,卽假定無論炭酸氣是從燒炭得的,或燒一氧化炭得的,100 炭酸氣中所含的炭之重,都是一樣,則 63.640 之一氧化炭所含之炭,必與 100 炭酸氣所含之炭相等.

100 炭酸氣,是從

I. 63.640 一氧化炭和 36.360 氧 (許氏)

II. (i) 27.266 的炭和 72.734 氧 (杜許二氏)

(ii) 27.278 的炭和 72.722 氧 (普通平均數)

得來.故 63.640 一氧化炭,含有

(i) 27.266 炭和 36.374 氧(杜許二氏和許氏)

(ii) 27.278 炭和 36.362 氧(普通平均數和許氏)

故兩個氧化物中,與同重的炭化合的氧之重,爲

(i) 27.266 與 36.374 和 72.734 氧化合(杜許二氏和許氏),

(ii) 27.278 與 36.362 和 72.722 氧化合(普通平均數和許氏)

但 (i) 36.374 : 72.734 = 1 : 1.9999,

(ii) 36.362 : 72.722 = 1 : 1.999950.

❶"普通平均數,"包含後來各家更精更相符合的測定在內,所以比 1840 年杜瑪和許台的平均較準些,所以也拿這普通平均數來運算.許台當 1855 年討論倍數比例定律的基礎時,還用 1840 年的材料,看着他也知道其中試驗的錯誤,未免太大了.

這些價值,與恰準的定律所需要的,不過有(i)百分之.02和(ii)百分之.003的差異.這是完全在測定的試驗錯誤範圍以內,幷與定比例定律的精確程度相當.然則倍數比例定律,已算是絕對的精確了.

(丙)交互比例和當量

160. 1791—1802 黎熙泰 (T. B. Richter) 的當量表——黎熙泰名 Jeremias Benjamin, 德國人,生於 Hirchberg. 他在他的化學的數學(Stoichiometry, 1792—94) 和他的十一卷新化學問題(New Chemical Topics, 1791—1802) 中,早將當量或交互定律發達起來,並用許多實驗的方法試驗過了.

Richter 找出的,有三件事體: (1) 雙分解後的中和; (2) 酸與鹽基中和的當量; (3) 一金屬使另一金屬沈澱時的中和. (1) 是說二個中和鹽互相分解時,所生的鹽,仍舊是中和的. 例如氯化鈣和硫酸鉀的反應.從 (2) 的試驗,他曾測定各鹽基與 1000 份硫酸或硝酸化合之量,各立有表. 1802 年他的同時人 Fischer 將 Berthollet 的 Rechercher Sur les Lois de l'Affinté 譯成德文時,曾連帶的紀述 Richter 的工作,他說:

"所有 Richter 的各表,可合攏起來,作爲一表,中含 21 個數目,分作兩豎行.然 Richter 似未注意及此.我從 Richter 的最新給料算出的表如下."

Bases		Acids	
Alumina	525	Sulphuric acid	1000
Magnesia	615	Hydrofluoric acid	427
Ammonia	672	Carbonic acid	577
Lime	793	Sebacic acid	706
Soda	859	Muriatic acid	712
Strontia	1329	Oxalic acid	755
Potash	1605	Phosphoric acid	979
Baryta	2222	Formic acid	988
		Succinic acid	1209
		Nitric acid	1405
		Acetic acid	1480
		Citric acid	1583
		Tartaric acid	1694

此表的意義,即從一豎行中任取一物質,例如第一豎行中之 potash 其量爲 1605,則第二豎行中之數目,表示與1605 potash 中和的每一酸質之量.即427份氫氟酸,577 份炭酸,餘例推.依同理,如從第二豎行中取一物質之量,則第一豎行中,表示與其中和各鹽基之量.

上表之數值,都有錯誤,現在拿些來更正之爲正當數值如下表.要算出正當數值,我們必須切記,照當日通行的學理,鹽基是金屬氧化物,酸質是非金屬氧化物,即無水酸質,鹽是鹽基和酸質二者相加的產物.

鹽基	黎氏的數值	正當數值	酸	黎氏的數值	正當數值
Alumina	525	425	Sulphuric	1000	1000
Magnesia	615	503	Carbonic	577	550
Lime	793	700	Oxalic	755	900
Potash	1605	1180	Phosphoric	759	868
Soda	859	775	Nitric	1405	1350

Richter 的工作,要不是有 Fischer 的介紹,當時幾無人注意,其原因有二:(I)他所得的數值,都欠準確;(II)他的思想很覺古怪.他想拿數學在化學上應用,他想證中和時鹽基照算學的級數 (arithmetical progression) 加增,酸質照幾何的級數 (geometrical progression) 加增.他又說各鹽基與一酸中和之量,有一定比例率.例如欲飽和60分醋酸,須用40分苛性蘇達與55分苛性鉀,那末鹽基之比例率爲5:7.這些觀念,未免遠於事實.然他所立的表,照 Fischer 的改良式,不但可算表示酸鹼之當量,並可算表示鹽類之成份.他又推知能溶於同量的酸的二金屬之重量,在其氧化物中,能與同量的氧化合.

161. 元素或化合物的交互比例或當量 —— 設有二物體 A 和 B,元素或化合物,各能與第三物體 C 化合,則 A 和 B 自相化合之比例,須依其與 C 化合之比例或其簡單整倍數.這是一個定律;其中之比例叫作交互比例或叫當量,所以這定律叫作交互比例或當量之定律.尋常總推黎照泰(Richter)爲當量或交互比例之發現者,其實當黎氏之當量表尚未出世之前幾年,1788,凱文第旭已查知與等重的苛性鉀中和的

硝酸和硫酸之量可分解等重的白堊,而且1766他早就叫那飽透同量的酸的苛性鉀和白堊爲當量.

以上所說的只是關於化合物的當量,只是關於酸鹼中和的定律.1810—12白則里發表他的當量試驗之結果時,纔推廣之於原素和其他反應.他說100份鐵,230份銅,和381份鉛彼此相當,因爲牠們各與29.6份氧化合成氧化物或與58.7份硫化合成硫化物,或說29.6份氧和58.7份硫相當,也是一樣.那末58.7份硫必與29.6或其倍數之氧化合.實際上白則里所找出的是57.45份氧,略合29.6之二倍.

且說原素或化合物彼此化合之重量,名爲牠們的當量或化合量(equivalents or combining weights).因爲這些重量只是比較的,必選擇一標準,來代替以上Richter表中的1000硫酸.多頓用的標準是一份氫,白則里用的是百份氧,現在所用的標準,是八份氧.所以"一原素的當量乃其與八份氧化合之重."

有些尋常原素的當量,可用下表表示之:——

原素	當量	原素	當量
氫	1.008	鋰	6.94
炭	3.00	鈣	20.03
氧	8	鈉	23.00
氮(在亞氧化氮中)	14.01	銅	31.78
硫	16.03	鉀	39.10
氯	35.46	汞	100.3
溴	79.92	鉛	103.55
碘	126.92	銀	107.88

從這表一望而知石灰的成分,含20.03份的鈣與8份的氧;一氧化鉛含103.55份的鉛與8份的氧;氯化鈣含20.03份的鈣與35.46份的氯;食鹽含23.00份的鈉和35.46份的氯.

要立一個當量表,尋常須先注意倍數比例,將從分析一化合物所得到的某原素的當量,揀出來做個模式,放在表中,再用這當量的倍數,來表示其他化合物的成分.例如照上表炭與氧用3.00:8比例率相化合,成二氧化炭.但牠們也用2×3.00:8比例率相化合,成一氧化炭.

162.當量和原子量——用當量表示原素化合之比例,本是極其自然的事,與原子學說也不相悖.但當量和原子量雖然有密切關係,卻不必完全相同.例如成水之氫與氧之量,為1與8,這兩個數目,就是氫氧二原素的當量或化合重量.但一分子的水,多頓當作是1原子的氫和1原子的氧所成,白則里當作是含有2原子的氫和1原子的氧.照多頓的學說,氫與氧的當量和原子量,都是1與8,即一分子的水,是重量1的一原子氫和重量8的一原子氧所成.照白則里的說法,二氣體的當量,仍是1:8的比例率.但其原子量的比例率,是6.2177:100=1:16;即一分子的水,是重量1的二原子氫,和重量16的一原子氧所成.其化合重量,是2×1:16=1:8,與上文一樣.要知表示當量和原子量的數目,必有簡單整數的比例率.在上例中是2:1.

我們可注意的,即分析的給料,譬如多頓所用的,只能表

示原子的當量,而不能表示其眞正原子量.1814郞列斯敦認多頓的原子量只是當量.所以多氏的原子量表,其實只是個當量表,選擇這種當量出來,好使化合物有可能的最簡單之式,但與眞正原子量相似者很少.多氏隨意選擇化合物的式只有一個校對的法子,就是較重的氣體,常比較輕的所含原子多些.因爲這個原故,他當一氧化炭是二原子化物,二氧化炭是三原子化物.所以他算炭的原子量,是從一氧化炭中炭與氧之比例率 6:8 算的,不是從二氧化炭中炭與氧依化合重的比例率3:8算的.

163. 許台的當量之測定 —— 關於當量的給料,我們從白則里所得的,比從其同時什麼人所得的都多.雖然,許台於1857—1882 的二十五年中間,將上列 (231 頁) 當量中各原素(除鈣,銅,汞外) 的當量,測定的極其子細,極其精確.他所用的方法如下:——

(1)氯酸鉀 (potassium chlorate) 含有六個當量的氧,與各一當量的鉀和氯,他用(a)單獨加熱和(b)與鹽酸同熱之法,使氯酸鉀分解.找出 100 份氯酸鉀發生 60.846 份氯化鉀.故 6×8份的氧,與 $\frac{48}{100-60.846}\times 60.846=74.592$ 氯化鉀化合. ∴這個數目,即氯化鉀的當量.

(2)他將已知重量的銀溶於硝酸後,用氯化鉀使之沈澱於是測定所必需的氯化鉀之重.他找出74.592份氯化鉀,能使 107.943 份銀沈澱.這個數目,就是銀的當量

(3)用各異方法,他找出 100 份銀與 32.845 份氯化合,成 132.845 份氯化銀. ∴ 107.943 份銀,與 $\frac{32.845}{100}\times107.943=35.454$ 氯化合.這個數目,就是氯的當量.

(4)從 74.592 (氯化鉀的當量),減去 35.454 (氯的當量),他找出鉀之當量為 39.138.

當許台工作告終時,他已測定下列十原素的精確當量:

氮	14.055	鋰	7.002
硫	16.037	鈉	23.0455
氯	36.057	鉀	39.1425
溴	79.955	鉛	103.456
碘	126.848	銀	107.930

試拿這些與以前所列的原素當量表比較,則知許台最後所得的價值(最後所得的,與上四節算出的,稍有不同),與我們現在的,幾乎完全相同.

164. 交互比例定律之精確——1865年,在答復 Marignac 的批評中,許台有格外嚴厲的試驗.他將碘酸銀 ($AgIO_3$) 中之氧去掉,考察所生之碘化銀中有沒有過剩的銀或碘.那過剩之量,每在百萬分之一以下,并常不能察出.這就證明在碘酸化物中,與在碘化物中,銀與碘重量之比例,都是一樣,而無變更.他又用溴酸化物做相似的試驗,每次用20 gr,他又做氯酸化物的試驗,"用259.4535 gr,使變成氯化物,絕不放出銀或氯的蹤迹." 此種試驗足以證明在氯酸化物和氯化物中,銀與

氯的重量之比例,是絕對的相同.

從許台試驗的時候到現在,雖然已五六十年,然要想對於交互比例定律的精確,找出一個更嚴格的證據,幾乎是不可能的.

第十三章　分子量,原子量,和當量

(甲)氣體容量的定律

165. 蓋路賽的傳略(Gay-Lussac, 1778—1850)——蓋路賽名 Joseph Louis, 法國人,1778 年九月六日生於 Vienne 郡之一小鎮 St. Léonard. 他父親原來不過姓 Gay, 但因將其田產(estate)之名 Lussac 加上去,纔作爲姓 Gay-Lussac. J. L. Gay-Lussac 少年時適值法國革命,就誤了讀書.他還好做些惡作劇!但是十六歲後,他極力加工,嘗於黎明時在送牛奶的車上習算學;兩年後 (1797) 遂考入巴黎多藝學校.此時貝叟來正做那裏的化學教授,很賞識他,不久乃請他做他的助教. 1802 蓋路賽又做 Fourcroy 的助教, 1806 他被舉爲法國學院的會員; 1807 貝叟來組織 Société d'Arcueil 時,蓋路賽也是該會會員之一. 1808 蓋氏在巴黎大學做物理教授; 1809 兼任多藝學校的化學教授; 1832 他辭去巴黎大學的職務,但又在植物園做化學教授. 1839 法王封他爲元老 (Peer). 1850 年五月九日他死於巴黎,時年七十二歲.

蓋路賽有段趣史:他嘗偶於布衣店裏看見一位十七八歲的女子正在賬桌裏邊專心讀書,問之纔知那書是本化學,他不由得的驚而異之.自此以後,他和她漸漸相識,最後乃訂終身之約.他們是1808, 即蓋氏發現容量定律的那年,結的婚.

他們由同情發生的愛情如此好法,二人所寫之字居然如出一手!

以下講蓋路賽的工作.從1800年起,他已研究化學和物理.1802他有論文論氣體受熱之膨脹.所謂查理斯(Charles)定律者,蓋路賽也不無發現或發展之功,故有時也叫蓋路賽的定律.蓋氏早年又與多頓相似,嘗研究氣候學.1804他坐過兩次氣球,第一次升到13,000尺,第二次升到23,000尺左右.利用這個機會,他測定了高處的(1)溫度,(2)濕度(humidity),(3)磁力,和(4)空氣之成分.1805他隨W. von Humboldt游歷意大利,瑞士,和德國,同時帶着儀器等件從事科學上的考察.1808他完全將他的氣體容量之定律成立起來.這定律效用於化學者很大,尤其能幫助原子學說.

蓋路賽嘗與戴納(Thénard)合作.1808他們用紅熱鐵屑使與旣熔的鹼質反應,將金屬鉀或鈉取出.這兩個金屬那時剛纔被兌飛發現;但蓋路賽和戴納的取法,在當時比兌飛的更好,於是化學界纔研究鉀和鈉的用處.最好之例,卽同年(1808)蓋氏和戴氏用鉀將硼酸中之硼提出.他們也取過矽.1809他們二人取得了純潔的氫氟酸,證明了鹽酸氣是等容的氫和氯所成,但是仍然相信氯是一種氧化物.1810年他們分析過二十個左右的有機物體,那時他們還用氯酸鉀爲燃燒(combustion)程序中的氧化劑,到了1815蓋路賽就介紹氧化銅來代替氯酸鉀.後來李必虛又在蓋路賽的試驗室中將

燃燒程序格外改良,於是有機分析乃有今日的這樣方便.蓋氏嘗和李必濾做爆炸酸鹽的研究,發現牠們與𫉬酸鹽爲同分異性的(isomeric).

1811—15蓋路賽在化學史上有更大的貢獻.他先(1811)用𫉬化高汞與濃鹽酸蒸溜,取得無水的氫𫉬酸,後來(1815)又用𫉬化高汞單獨加熱,取得𫉬氣(cyanogen)自己.他又做過許多試驗,證明(1)𫉬是第一個基,與氯的作用相似;(2)氫𫉬酸爲氫,炭,和氮三原素所成,絕無氧氣在內.恰在這個當口,碘(1811)和氫碘酸(1813)也都被人發現了.於是1813—14他又子細的研究碘和其化合物之性格,知道碘是個原素,氫碘酸是含氫而不含氧的酸,同時他又考察氯酸($HClO_3$)和碘酸(HIO_3).所以1814他將賴若西埃對於酸的觀念打破,認酸有二種,氫酸和氧酸.

1816和以前,蓋路賽嘗測定容量上各種氧化氮的組成.1824—32他又介紹容量分析法.他嘗用酸液滴定鹼質中之實在苛性鉀或鈉,用亞砒酸液滴定漂白粉中之有用氯氣.以前鍊冶中只用灰吹法定銀之量,他則介紹用食鹽溶液的濕法.最後1827和1829他又先後改良硫酸和草酸的製造.譬如鉛房程序中有些氧化氮,以前任其逃掉,他則發明在一塔中收集後使之復原,因此那塔遂以蓋路賽命名.

蓋路賽的論文共有148篇,其範圍包括各部分的化學都在內,讀者從上文已可略見一斑.他是白則里所最稱贊的

法國化學家兌飛也嘗評論過他:

"蓋路賽是個敏捷的,活潑的,奇才的和深奧的人,腦筋非常靈動,手術非常純熟.我應該推他爲法國當代化學家的領袖."

166. 1805 蓋路賽和胡寶德(Humboldt) **的測定**——從氫和氧先後發現的時候,凱文第旭即測定水中氫與氧的容量,以前已經講過.他所找得的比例率,與精準數值,相去不遠,即209 容的氧與 423 容的氫化合,或 100 容的氧與 202 容的氫.1805 年蓋路賽和胡寶德有一論文出版,題目是"大氣成分的比例率的試驗"(Experiments on the Ratio of the Constituents of the Atmosphere),在這些試驗中,他們連帶的測定水中氫與氧的容量比例略如 200:100.其詳如下:

"氫與氧以什麼(容量)比例率化合成水呢!要給這問題一個精確答復,我們做以下兩種試驗.在第一種中,我們在 Volta 的測度容量管(eudiometer)中燃燒 100 份氧與 300 份氫.這種試驗十二次,每次所剩之量如 A 表.在第二種中,我們燃燒 200 氧與 200 氫,所剩之量如 B 表:

A		B	
100.8	102.0	101.5	101.1
101.41	101.5	101.3	101.0
100.5	102.0	102.2	101.5

101.0	102.0	102.0	102.3
101.0	101.0	102.0	102.0
101.7	101.5	102.0	102.0
十二次平均=101.3		十二次平均=101.7	
收縮=298.7		收縮=298.3	

"假使我們的氧氣十分純淨,則照第一種的試驗,100氧平均吸收了298.7份;但因我們的氧尙有.004未被硫化鉀吸收,可知99.6氧與199.1(即298.7−99.6=199.1)份氫化合;故與100氧完全化合,須要199.89份,這就作爲200份,也不算錯.

"假使我們的氫氣十分純淨,則照第二種試驗,氫已平均吸收了298.3份氧.……如氫中混雜有0.006份氮,這兩種結果可算絕對相符;我們並能證明氫中實在雜有氮氣."

167. 1808 蓋路賽研究(I)化合兩氣體的容量關係——以上是說蓋氏和胡氏共同研究的結果,但蓋氏又有個人的研究.這可分爲二步,本節先說第一步.蓋氏覺得以上恰好的比例率,100氧與200氫,有點奇怪,疑惑別的化合氣體,或也有這種關係或者沒有.於是他拿許多氣體來試驗,居然也找出簡單的容量比例,其結果可列表如下.表中數目,自然不甚恰準的

阿莫尼亞　和鹽酸氣　其化合容量爲　100:100

阿莫尼亞　和炭酸氣　其化合容量爲　200:100

無水亞硫酸　和氧氣　其化合容量爲　200:100

一氧化炭　和氧氣　其化合容量爲　200:100

蓋氏引貝叟來的試驗,知道阿莫尼亞中,氮與氫之比爲100:300.

他又引免飛的重量分析,間接的算出

亞氧化氮中氮與氧容量之比爲　100: 45.5(大概 50)

氧化氮中氮與氧容量之比爲　100:108.9(大概100)

過氧化氮中氮與氧容量之比爲　100:204.7(大概200)

於是蓋氏下個結論,說"氣體當彼此化合時,永有簡單的容量比例."

168. 蓋氏研究 (II) 化合氣體與產生氣體的容量關係——蓋路賽進一步,說:"不但氣體以甚簡單比例相化合,如上所說,即因化合所現的容量收縮,也與化合物的氣體——至少與其中的一個氣體——有簡單關係."

他所引各例,可用下式表示之:——

(a)　$2CO + O_2 = 2CO_2$

2容　1容　2容(收縮1容)

(b)　$O_2 + 2C = 2CO$

1容　2容(膨脹1容)

(c)　$CO_2 + C = 2CO$

1容　2容(膨脹1容)

(d) $O_2 + S = SO_2$

1 容　　　1 容(無收縮)

(e) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

1 容　3 容　2 容(收縮 2 容)

蓋氏又以徹底的觀察,下深一層的結論,他說:

"在這論文中,我曾表明氣體物質,常以很簡單的容量比例率化合.譬如一種氣體容量爲單位,其餘的容量,即等於 1,2,3 等.在固體或液體中,沒有這種比例率.若以重量論,也沒有.這就是一個證據,證明物質只在氣體狀態時,有相同的情形並服從有常的定律.……又化合時容量之收縮,與化合氣體之容量,有簡單比例,也是氣體特有的性格."

169. 蓋路賽的定律和其適用程度——將(I),(II)兩種研究合併起來,蓋氏得了一個定律,這定律是:在恆溫度和壓力時,化合氣體的容量,彼與此有簡單比例率,與發生氣體的容量,亦有之.在以上所說中,溫度和壓力,自然都假定是有恆的.

後來有許多化學家,用極純潔的氣體,做極精細的試驗,證明蓋氏定律,實際上不能恰好適用.例如與 1 容氧化合的氫,不是恰好 2 容,而是 2.00172;與 1 容氮化合的氫,不是恰好 3 容,而是 3.00172;又 2 容氯化氫中的氫,不是恰好 1 容,而是 1.00790.

這種數目,與整數的差異,大概因為各種氣體的受壓度(compressibility)稍有不同,以致在一個大氣壓時,相等的容量,在二個或半個大氣壓時,可變為不等.上例的差異,大概因為氫之受壓度比較的小些.然則在很低壓力之下做試驗,蓋氏定律,可以完全適用.

170. 容量定律與原子學說的關係——原子學說與容量定律,一是說化學反應時,化合原子的比例,有簡單數目,一是說氣體化合時,其容量之比例也有簡單數目.但每一原子各有一定的重量.可見化合氣體的容量和原子量似乎應有簡單比例率;換言之,即等容氣體所含原子的數目,彼此可有簡單數目上的關係.

於是蓋路賽有個不幸的引義:在同溫度和同壓力時,等容的各種氣體——原素的或化合物的——所含"原子"之數都相等.這可算容量定律的引義.照這引義則原子量與氣體密度有正比例.甚至原素氣體的恰好互相化合之容量所有的比較重,恰好代表原子的比較重,換言之,即原素的氣體比重,與其原子重相同.例如某容氫氣之重作為1時,我們找出同容氮氣之重為其14倍,則氮之比重是14,其原子重也是14.

蓋氏並不曾用這種根據來更正多頓的原子量,但是他的確說過他自己的容量試驗,很能給多氏學說一個有力量的贊助;並以為從他自己的容量試驗的基礎,比從多頓的假

定來選擇倍數,可不嫌那麼樣的太隨意了.

171. 多頓對於容量的定律的態度 —— 蓋氏不是說容量定律能給多氏學理一個贊助嗎?這話誠然有理,然而多氏不但不歡迎這定律,並且反對之,他有什麼理由呢?這可分作三個:(I) 多頓嫌從容量定律得來的引義,(a)與原子定義不合,(b)與容量和密度的事實不合;(II) 多頓信各異氣體質點之大小不同;和(III) 他嫌蓋氏的容量試驗數目上靠不住.第一個理由,對於容量定律,雖是間接的關係,然確是多氏根本上反對蓋氏的地方,且先細說這個理由.

(I)(a) 當1807年時,蓋氏容量定律還沒有宣布,多氏自己想到這定律,而斷其不適用.他那年筆記中有一段,說:

> "問題,在某壓力下,某容中任何彈性流質的質點的數目,是否相同?不是.等容的氮和氧混合後,容量仍幾乎相同,而所生氧化氮 (nitrous gas 卽 nitric oxide) 的質點的數目,只有一半."

假使等容中含有等數原子的引義是對的,則

(i) ∵ 1容氮 +1容氧 =2容氧化氮,

∴ x原子氮 +x原子氧 =2x原子氧化氮,

∴ 每一原子氧化氮必含 $\frac{1}{2}$ 原子的氮和 $\frac{1}{2}$ 原子的氧.

還有別的例子,也是如此:

(ii) ∵ 1容氧 +2容氫 =2容水汽,

∴ x原子氧 +2x原子氫 =2x原子水汽.

∴每一原子水汽必含$\frac{1}{2}$原子的氧和1原子的氫.

(iii)∵1容氮+3容氫=2容阿莫尼亞,

∴x原子氮+3x原子氫=2x原子阿莫尼亞,

∴每一原子阿莫尼亞必含$\frac{1}{2}$原子氮和$1\frac{1}{2}$原子氫.

那末勢必將原子分爲$\frac{1}{2}$而後可.但據多頓的定義,原子是不可分的,所以那引義與原子學說,勢不兩立.但苟有容量定律的前提,那引義是邏輯上應有的結果,不能說牠不對,多氏也不反對那引義;不過錯誤不在引義一方面則已,如果在這一方面,這錯誤必歸到前提上去.那末從這種推論的方法,其結果只能說原子學說與容量定律,二者必有一個錯誤.然則多氏不丟掉他自己的學說,而拒絕那定律者,正因他還有以下所述的理由.

(I)(b)假使等數原子佔據等容,則當任何兩個簡單氣體的原子,化合成一"原子"時,(1)容量必當減少,(2)密度必當加多.但在氧化氮例中,據兌飛的觀察,一則氧化氮化合後容量不見收縮,二則氧化氮的密度,反較氧的密度少些.

(II)在1808他的"化哲新統系"中,多頓說他其初的觀念,也以爲所有氣體的質點的大小,都是一樣(他想許多人其初都有這觀念);某容氧氣所含的質點,與同容氫氣所含的質點,多少恰好相同(所謂大小與容量,他意思即指氣體佔據的空間).但從第一個理由中(a)和(b)來推論,多氏乃下以下的判斷:

"當溫度壓力都相同時,每種純潔彈性流質的質點,是圓的,其大小都是一樣;但質點的大小,沒有兩種相同的."

(III) 多氏以爲容量定律的本身,實驗上的基礎,有些不確.因爲他誤認蓋氏的試驗結果,不及他自己的和他朋友Henry的和他人的靠得住.照他們的實驗結果,容量無如此簡單的比例率.他在1810年出版的第二卷化哲新統系中,說:

"我相信的眞實,是氣體以相等的或恰好的容量相化合的例子一個都沒有;如果看起來是如此,這是因爲我們的試驗不精確的原故.大約沒有別的例子,比一容氧和二容氫更近於數學的恰準;但照我向來所做的試驗,得的是1.97份氫比1份氧."

1812年多頓給白則里信中,說:——

"化合氣體……的法國主義,因其與數學的意思不符,故爲我所不許;同時我在那常常近於整數上,承認有些奇怪的地方."

(乙)阿佛蓋路的臆說

172. 阿佛蓋路的生平(Avogadro, 1776—1856)——阿佛蓋路名 Amedes, 其完全姓名是 Lorenzo Romano Amedes Carle Avogadro di Quaregnae di Cerreto;意大利人,1776年八月九日生於 Turin. 他先習哲學和法律,得有學士和博士學位.但從1820年左右,他起首在數學和物理學上做工夫.及至1809,他

遂被聘爲Vercelli的皇家學院中的物理教授. 1820 Turin大學初設算學的物理教授一席,阿氏被聘擔任之.二年後,因爲政治關係,此席廢去;1832方纔復設;可是1834阿氏方纔復職,等到1850他又告休.他是1856年死的,享年八十歲.

阿佛蓋路熟悉英,德,拉丁,希臘各文字,但他尤其喜歡"爲科學而研究科學."他的不朽的工作即所謂阿佛蓋路的臆說或定律.講這臆說的論文是1811那麼早就在物理彙刊(Journal de Physique)中發表的.那知這臆說或定律無人過問者幾乎有五十年的時間,一直到他死後,他的臆說卻復活起來!

173. 1811阿佛蓋路的和1814安倍(Ampére)的臆說——上文說過,那各種氣體質點的大小都是一樣的觀念,即等容氣體中含等數的質點,多頓其初相信,後來,1807,又自行將牠取消.那知三年之後,1811,阿佛蓋路又將這觀念發展起來,作爲一個臆說:在同溫度和同壓力時,等容的各種氣體——原素的或化合物的(或混合物的)——所含"分子"之數都相等.阿氏的臆說本來如此重要有用,現在也叫作定律.可惜第一阿氏自己沒有試驗可以證實之;第二他想將那臆說應用到不揮發(non-volatile)的物體上去;因之,他那臆說或定律竟終其身埋沒了,到也難怪!

因爲阿氏之說大家都沒注意,所以再過三年後,1814,安倍又舊事重提.無奈當時仍然毫無影響.安倍(1775—1836)法

國人,先在里昂(Lyons),後在巴黎多藝學校當數學教授.他所說的與阿佛蓋路的論文中的臆說本來相似,然而在這臆說前尋常只係以阿氏的大名者,約有兩大原因.(1)安倍假定有些氣體原素中含四原子,其實應當作二原子如阿氏所說.(2)安倍以誤會想找出固體中原子之構成(constitution)與結晶狀式的關係,沒有結果;他的說法又不及阿氏的清楚.

174. 分子與原子的辨別 —— 這臆說與從那容量定律所得的引義(243頁)不同的地方,就是前者論的是等容中"分子"的數目,後者論的是"原子"的數目.若將臆說和引義的全文拿來比較,就知所差的不過在乎一個字.然而因為那引義中誤用了原子那一個字,可就發生了種種的困難,鬧出來種種的爭執.因為如果將分子當作原子,即當作不可分的東西,即當作一分子只含一原子,那末一個原素的分子所生的化合物,其分子之數,永不能多於該原素的分子數.所以氣體的原素,永不能發生多過於其自己容量的氣體化合物.這就是說:某容的氣體原素,與他物體化合成氣體化合物時,這個化合物的容量,永不能大於那原素(即其成分之一)的容量.以上所說,舉個例子,自然明白.假使原素的分子是不可分的,則當A與B二原素氣體化合成第三氣體C時,設n為A或B分子之數,則C之分子數,頂多只能等於,而永不能大於A或B的分子之數(n).所以C之容量,只能等於,而永不能大於A或B之容量.

但蓋路賽等曾證明——

(1)水汽的容量	2倍於其成分氧之容量
(2)亞氧化氮的容量	2倍於其成分氧之容量
(3)氧化氮的容量	2倍於其成分氧之容量 又2倍於其成分氮之容量
(4)阿莫尼亞的容量	2倍於其成分氮之容量
(5)氯化氫的容量	2倍於其成分氯之容量 又2倍於其成分氫之容量

以上都係阿佛蓋路所舉.諸如此例,困難之處很大.多頓是只知有原子而不知有分子的人,無怪他不相信蓋路賽的容量定律.阿佛蓋路則能辨別兩種質點.除原子外,他嘗介紹所謂"分子"("molécules")一名詞.有了這個辨別,以上困難與爭執,自然一齊解決.阿氏說——

"解釋以上事實使合乎我們的臆說之法,是很自然的.我們設想任何簡單氣體的分子不是單獨'原子'所成,但是某數的這些'原子'以吸力結合而成的分子,'例如氫,氧,氮,或氯,每一分子都含 n 原子'.當各原素化合時,每一分子,分裂爲二個或以上原子.於是生出二個或以上的分子的化合物.其所佔容量,於是爲那原素的容量的二倍,或以上."

阿氏指出一原素的每一分子尋常不過分裂爲二份,但他說分裂爲 4, 8 等,也是可能的.

阿氏的臆說,不但可以說明蓋氏的定律,使之與多氏學說相調和,並可將多氏學說加以修改和推廣.據多氏,物質之最終質點有兩種,他都叫做"atom".(a)原質的 atom,他假定是不可分的,(b)化合物的 atom,假定是可以分的.這種區別與假定,既不合乎原子定義,又不合乎邏輯.照阿氏的臆說,改用現在的原子和分子兩名詞,他就行了莫大的方便.要知阿氏的論文中有四種名詞,其意義不可不辨:

(1) "Molécule"(即英文的"molecule")——連帶的沒有形容字樣,係泛指一切分子而言;

(2) "Molécule integrante" (即英文的 "integral molecule")——雖然也係泛指分子而言,但尋常只用之於化合物;

(3)"Molécule constituente"(即英文的"constituent molecule")——係指元素的分子;

(4)"Molécule élémentaire"(即英文的"elementary molecule")——係指元素的原子,不是指分子.

175. 阿氏的臆說和氣體分子的繁複 (complexity)——多頓學說根本上的弱點,在乎不能利用牠來找出一分子的化合物中有多少原子.他每每選個最簡單的程式,但沒有法子可以判斷這是對或不對.阿氏臆說的功效,是使我們從原子化合的性質,不是從隨意的想像,測定比較的原子量,和原子在某化合物中的比較數目.例如

水——多氏以為水是一分子氫和一分子氧所成.阿氏

呢!他旣承認2容氫+1容氧發生2容水汽,又據他的臆說,知道2分子氫+1分子氧發生2分子水汽,他乃用邏輯的說法說,每一分子的水的成分,是:

"半分子的氧,與一分子的氫或兩個半分子的氫也是一樣."

依同理,他說:

每一分子NO的成分,是$\frac{1}{2}$分子的氮和$\frac{1}{2}$分子的氧;

每一分子NH_3的成分,是$\frac{1}{2}$分子的氮和$1\frac{1}{2}$分子的氫;

每一分子HCl的成分,是$\frac{1}{2}$分子的氫和$\frac{1}{2}$分子的氯.

他這種笨重說法,爲什麼算得邏輯的呢?因爲以上事實告訴我們的,不過是每一分子的氫,氧,氮,或氯,可以分作雙數的分子,並沒告訴我們究竟是那一個雙數.不過在阿氏所舉的例中,他找出氫,氧,氯或氮都是一分子分作兩份,後來證明是對的.但我們現在知道,別的原素分子,也有可分爲3,4,6,8原子的.此處讀者應當注意:阿氏固然明明防避一分子只可分爲二份的錯誤,然他所說的,只是2的冪數,4,8等,而沒提出3和6;是否故意,不得而知.

176.用阿氏的臆說測定分子量——阿氏指出用等容氣體含等數分子的臆說,我們有很易的方法,可以測定氣體比較的分子量.因在等溫等壓時,氣體的密度,與其分子重量有正比例.例如:

假定有二種氣體A和B,在0°C.和760 mm.時,容量V中A之重爲a g,B爲b g.又令V中這些氣體各有n分子.則

$$\frac{a}{b}=\frac{\text{V中A氣之重}}{\text{V中B氣之重}}$$

$$=\frac{\text{n分子A氣之重}}{\text{n分子B氣之重}}$$

$$=\frac{\text{1分子A氣之重}}{\text{1分子B氣之重}}=\frac{\text{A之分子量}}{\text{B之分子量}}$$

單爲此處推論起見,我們可用任何價値之V,而且V的實在價値和V中各氣體分子的實在數目,n,都無知道的必要.測定n,本來是很不容易的事,雖然近年以來已變成可能的事.但是用不着實在的n和V,已經足夠算出比較的分子量,這是阿氏臆說的妙處.

177.克分子的容量(gram-molecular volume)**和阿氏的數目**(Avogadro's number)——利用阿氏的臆說,我們乃有所謂克分子容量,卽22.4立特(litres).爲使讀者了解起見,我們可拿下表來說明.表中第二豎行乃一立特的各種氣體的實在

氣　體	1立特之重(0°和760 mm.)	比　重(空氣=1)	分子量(氧=32)
氫	0.08987	0.0695	2.01
氧	1.429	1.105	32
氮	1.2507	0.967	28.02
氯	3.22	2.490	72.01
氯化氫	1.6398	1.269	36.72
氧化炭	1.9768	1.529	44.28
水汽	0.8045	0.622	18.016
空氣	1.293	1	(28.955)

重量,以 g 計算.若以一立特空氣之重爲標準,卽可將第二豎行改爲第三豎行.至於第四豎行,則係從

氧之比重:某氣體之比重::32:x

算出.換言之,欲求任何氣體之分子量,只要拿個恆數比例率 $\frac{32}{1.429}$ 乘那氣體一立特的重量卽得.

讀者注意:以上比例式暗含有阿氏的臆說在內.所以第四豎行中之分子量代表容量都相等的各異氣體.這個容量的實在大小,是 $\frac{32}{1.429}$ 或 22.4 立特.因爲 22.4 立特在 0° 和 760 mm 時適含以 g 計的,比較的,一個分子量的任何氣體,故就叫作"克分子的容量".

且說尋常大家所用的分子量和原子量只是相對的(卽比較的)而非絕對的.欲求任何分子之絕對重量,必須知道其比較的一個分子量中含有若干實在分子的數目.這個數目——一個極其重要的恆數——就叫作"阿氏的數目".最近化學家用各種極精細的方法測得"阿氏的數目",於是才算出任何分子和原子的絕對的重量.例如氧的一個單獨分子計重 5.3×10^{-23} g;一個單獨原子計重 2.65×10^{-23} g.

178. 近世普遍的承認阿氏臆說的理由——阿佛蓋路和安倍雖相繼(1811 和 1814)將他們的臆說成立起來,當時幾乎毫無影響,一直過了五十年後纔有普遍的承認.其所以毫無影響者,他處已經講過,其所以普遍承認者,也有許多理由,以下姑且舉出四個.

(1) **達膻說與別的定律相合**——達膻說是一切氣體的簡單定律.如果據達膻說我們承認無論什麼等容中有等數分子,則分子質點中間的距離,必然也相等.那麼牠們的距離,受一樣溫度,壓力,或容量的變遷後,自然仍是相同.那麼利用達膻說豈不很易解釋包宜爾的定律和查爾斯的定律嗎?況且達膻說能使蓋路賽的定律更有圓滿的解釋嗎!

(2) **達膻說與運動學說相合**——設某容氣體之分子數目爲 n,每一分子之質量爲 m,其速率爲 c.據運動學說,則此氣體的容量與壓力之乘積 $PV=\frac{1}{3}nmc^2$. 當兩種氣體的容量,壓力,和溫度都相同時,我們有——

$$\frac{1}{3}n_1m_1c_1^2=\frac{1}{3}n_2m_2c_2^2 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (\text{i})$$

但二種氣體的平均運動能(kinetic energy)也相等,即——

$$\frac{1}{2}m_1c_1^2=\frac{1}{2}m_2c_2^2 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (\text{ii})$$

用(ii)式除(i)式,則得 $n_1=n_2$.這卽證明阿氏的膻說.

(3) **平衡方程式與氫和碘有複雜分子之說相合**——設有(I) $H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$, (II) $H+I=HI$ 兩方程式,要知那個是對的,令 u, v, 和 w 順序的爲式中三種物體的活動質量(active mass); c 和 c′ 爲碘化氫的生成和分解時速率系數,當化學平衡達到時兩系數有一定的比例率.於是

照(I)式則 $cuv=c'w^2$

故 $\frac{uv}{w^2}=$ 恆數 (i)

照(II)式則　　$cuv = c'w$

故　　$\frac{uv}{w} =$ 恆數　(ii)

用各種實驗的測定,可證明(i)和(I)是對的,(ii)和(II)是不對的.可見照阿氏臆說,氫和碘的原子的複雜,也有平衡上的左證.

(4)用臆說所得的分子式與用化學爲根據所得的相合——利用阿氏的臆說,則氣體密度的比例率,就是分子量的比例率,如此所得分子量的數值,例如輪質(benzene),是78 ($H_2 = 2$),假如 $H = 1, C = 12$,則輪質的分子式爲 C_6H_6.這與其化學上的性質完全相符.又,用那臆說,則氯化氫與水的分子式爲 HCl 和 H_2O,與以化學爲根據所得的相符.餘類推.

(丙)原子熱和分子熱

170. 杜朗(Dulong)和裴迪(Petit)的傳略——杜裴二氏都是法國人. D. L. Dulong 生於1785,死於1838,那時他正做多藝學校的 Director. 他的理化研究,很可紀念.他的純粹化學工作,有1811年氯化氮(nitrogen chloride, NCl_3)的發現.這發現的代價,是三個手指,一個眼睛!雖然受了如此利害的喪失,他仍繼續研究這個最易爆裂的物質.他又研究氮與氧和磷與氧的化合物.

T. A. Petit 生於1791,死於1920,那時他正做多藝學校的物理教授,年紀不過才29歲.化學家所知者,乃他與杜朗二人的定律.他的其他研究,是純粹物理的.

180. 1819杜蘭和裴蒂的定律——杜裴二氏從研究物性與原子的關係,發現許多固體原素——金屬尤其特別——的比熱,與其原子量幾成反比例.

比熱 × 原子量 = 原子熱 = 恆數 = 6.4 (大概的)

或說原素的原子熱都相等.原子熱者,表示使 1 "gram atom" (卽用 gram 計算的原子量) 增熱 1° C. 所需之熱.若用 O = 16 運算,那平均的恆數,約等於 6.4.

原子熱之反常者,大都限於較輕的原素,如 C, B, Si 等.後來證明溫度愈高時,原子熱愈近於恆數.又溫度愈低,原子熱愈小,例如在 + 20° 和 + 100° C. 時,尋常原素的原子熱,平均略等於 6; 在 −190° 和 20°, 其值略等於 5; 在 −250° 和 −190°, 略等於 2. 故尋常用此定律最方便的溫度,是在乎 0° 和 100° C. 之間.

181. 用杜裴二氏的定律求原子量 —— 如果一原素在尋常溫度時的比熱,已經知道,則拿牠來除 6.4, 卽得其原子量.用這個方法所得的原子量,雖然比從蒸氣密度所得的更不精準,然足夠顯出正當原子價 (valence). 用原子價乘當量 (equivalent weight), 自然可得精準的原子量.

例題 —— 某氧化鐵分析後得鐵 77.73%, 又鐵之比熱為 0.11, 問鐵之原子量若干!

從分析則知鐵之當量:

卽 100 − 77.73 = 22.27 份氧與 77.73 份鐵化合.

∴　8 份氧與 $\frac{77.73}{22.27} \times 8 = 27.92$ 份鐵化合.

∴　27.92 爲鐵之當量.

因　原子量 $\times 0.11 = 6.4$ (大概的)

∴　鐵的大概的原子量 $= \frac{6.4}{0.11} = 58.2$

但　準確的原子量必是當量的簡單整數的倍數,

∴　鐵之準確的原子量 $= 27.92 \times 1 = 27.92$
或 „ $\times 2 = 55.84$
或 „ $\times 3 = 83.76$
等等

但從大概的原子量,則知 2 倍 27.92, 卽 55.84, 是對的,故鐵之準確原子量是 55.84.

182. 杜裴二氏更改白則里1818年的原子量——因爲要保持原子量的倍數,杜裴二氏將白則里 1818 年的許多原子量(見下)加以更改,他們將金屬 Pb, Au, Sn, Zn, Te, Cu, Ni, Fe 的原子量都折半,將 Ag 之原子量減至 $\frac{1}{4}$,將 Co 之原子量減至 $\frac{1}{3}$. 這些新價値,除 Te 和 Co 的外,其餘的都不錯;白則里後來也承認之.這些更改,和其適當與否,可由下表求之.

Te 的原子量,白氏本來的(O=100 則 Te =806.45; O=16 則 Te =129.032)不錯,杜裴二氏將其折半(O=1 則 Te=4.03; O=16 則 Te=64.48),反而錯了.至於 Co 的原子量,白氏的 (O=100 則 Co =738.00; O=16 則 Co =118.08) 固然錯了,杜裴二氏將其減

固體原素的原子熱

原素	比熱		原子量			原子熱			
	杜裴二氏的 1819	標準的 1904	白氏的 O=100 1818	杜裴二氏的 O=1 1819	標準的 O=16 1904	杜裴二氏與白氏	杜裴二氏	杜裴二氏與標準	標準 1904
	1	2	3	4	5	1&3	1&4	1&5	2&5
Bi	0.0288	0.0305	1773.8	13.30	208.5	51.07	0.3830	6.01	9.20
Pb	.0293	.0315	2589.0	12.95	206.9	75.86	.3794	6.05	6.52
Au	.0298	.03035	2486.0	12.43	197.2	74.07	.3794	5.87	6.25
Pt	.0314	.03147	1215.23	12.16	194.8	38.13	.3740	6.11	6.29
Sn	.0514	.0559	1470.58	7.35	119.0	75.59	.3779	6.11	6.65
Ag	.0414	.0559	2370.21	6.75	107.93	150.57	.3759	6.01	6.03
Zn	.0557	.0939	806.45	4.03	65.4	74.75	.3736	6.06	6.11
Te	.0927	.0475	806.45	4.03	127.6	73.54	.3675	11.64	6.05
Cu	.0949	.09232	791.39	3.957	63.6	75.10	.3755	6.02	5.88
Ni	.0135	.10842	739.51	3.69	58.7	76.38	.3819	5.99	6.40
Fe	.1100	.10983	678.43	3.392	55.9	74.62	.3731	6.15	6.28
Co	.1498	.10303	738.00	2.46	59.0	112.58	.3685	9.83	6.29
S	.1880	.1712	201.16	2.011	32.06	37.83	.3780	6.03	5.49

爲$\frac{1}{3}$（應該減爲$\frac{1}{2}$),也錯了.這都因爲比熱測定的錯誤.

在Te的例中,杜裴二氏以爲白氏的原子量錯了,以致與比熱相乘不能得個恆數,故將白氏的原子量折半,好使原子熱近於恆數.那知能得這個恆數者,是因爲比熱和折半的原子量都錯誤,而其錯誤可以相抵銷的原故,即比熱大一倍和折半的原子量小一倍的原故.在Co之例,杜裴二氏也以爲白氏的原子量錯了,那知他們測定的比熱早已錯了,故應該將白氏的原子量減爲$\frac{1}{2}$者,他們居然減至$\frac{1}{3}$.

183. 杜裴二氏定律的另外兩種用處——要知這定律實際的重要,不在乎其可以求一般原素的原子量,而在乎可以求特別原素的原子量.所謂特別原素者,(I)無揮發化合物的,(II)只有少數揮發化合物的;因為(I)種的原素,其原子量不能用蒸氣密度法測定,(II)種的原素,在一分子的化合物中,不必只有一個原子,要決定其有幾個,須用杜裴二氏定律來幫助.細察下列兩表,讀者自然明白.

(I)

原素	化合重 即與 35.5 氯化合之重	固體金屬的比熱	大概的原子量 $=\frac{6.4}{\text{比熱}}$	$\frac{\text{大概的原子量}}{\text{化合重}}$	準確的原子量
Na	23.06	0.2934	21.8	1	23.06
K	39.15	0.1655	38.8	1	39.1
Li	7.03	0.9408	6.8	1	7.08
Ca	20.0	.1686－.1732	37.6	2	40.0
Mg	12.18	0.2490	25.6	2	24.36

(II)

少數揮發化合物	蒸氣的比重(空氣=1)	分子量 =28.8×比重	依化合重算出的組成	金屬的比熱	金屬大概的原子量 $=\frac{6.4}{\text{比熱}}$	金屬準確的原子量
氯化鋁	9.34	269	鋁= 54.2 氯=212.7 } 266.9	0.225	28.4	27.1
溴化鋁	18.62	556	鋁= 57.2 溴=476.7 } 533.9			
碘化鋁	27.	778	鋁= 54.2 碘=761.1 } 815.3			
氧氯化鉻	5.55	159	鉻= 52.1 氧= 32.0 氯= 70.9 } 155.0	0.122	52.1	52.1

184. 化合物的分子熱——考卜(Kopp)的定律——一個化合物的分子熱,乃其分子量與其比熱相乘之積. Neumann 1831年找出七個炭酸化物的分子熱,是個恆數;又四個硫酸化物的分子熱,也是一個恆數.但是考卜對於分子熱,研究得格外詳細.

考卜名 Hermann,德國人,生於1817年十月三十日,死於1892年二月二十日. 他起初在 Heidelburg 學習,後來因爲 Liebig 在 Giessen,乃轉學到那裏. 1841 他在 Giessen 做助教授,後來又做那裏的教授. 1864 他又從 Giessen 回到 Heidelburg,繼續努力研究,差不多到他死的時候.他是個化學史大家,著有"化學史"(Geschichte der Chemie,共四卷,1843—47出版),"近世化學的發達"(Die Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit),"對於化學史的貢獻"(Beiträge zur Geschichte der Chemie),"點金術之今昔"(Die Alchemie in alterer und neuerer Zeit).他的化學史上各著作非常完備,尤其注意各種重要思想和學說之發展.1865 他證明"每一原素在游離的固體情形時,與在固體化合物中,有相同的比熱." 他於是將杜裴二氏的定律推廣起來,認比熱是個加法的性質(additive property);在任何化合物中每一原素的原子熱是不變的.於是他另外成立個定律,即所謂考卜的定律:一個分子的比熱乃其中成份各原子的比熱之和.這可用下法,(I)和(II),證明.

(I) 試驗的分子熱與算出的相符.——(a)下表中各化

合物,除分子熱可以直接試驗外,其每一成份的原子熱,也都可測定.若假定考卜的定律,則算出的和試驗的分子熱,應該相符;證以表中各例,果然不錯.

化合物	比熱	分子熱 =分子量×比熱	成份的原子熱	從原子熱算出的分子熱
硫化低鐵 FeS	.1357	11.9	Fe=6.27, S=5.22	11.49
硫化高汞 HgS	.0517	12.0	Hg=6.38, ,, ,,	11.6
硫化鎳 NiS	.1281	11.6	Ni=6.42, ,, ,,	11.64
硫化鉛 PbS	.0490	11.7	Pb=6.52, ,, ,,	11.74
硫化鉍 Bi_2S_3	.0600	31.0	Bi=6.41, ,, ,,	28.48
硫化銻 Sb_2S_3	.0907	30.8	Sb=6.36, ,, ,,	28.42

(b)又,從測定冰之比熱,知 H_2O 的分子熱在0°C.左近時是9.1—9.8.

結晶氯化鈣 $CaCl_2+6H_2O$ 的實在分子熱 =75.6

無水氯化物 RCl_2 的實在分子熱 =18.5

相減得 $6H_2O$ 的分子熱 =57.1

∴ H_2O 的分子熱 = 9.5, 與用試驗測定的大略相符.

(II) **分子熱÷原子的數目=6.4**—— 將杜麥二氏定律和考卜的定律聯合起來,則一化合物的分子熱,以其中原子的數目除之,略等於 6.4. 例如氯化物 RCl 的平均分子熱,試驗所得的是 12.8; RCl_2 的是 18.5;用每一分子中原子的數目除之,則 $\frac{12.8}{2}=6.4$ 和 $\frac{18.5}{3}=6.2$,別的金屬化合物,也有這種結果.雖一分子中原子之數多至八九個,也是如此.在 ZnK_2Cl_4

之例,則 $\frac{43.4}{7}=6.2$,在 PtK_2Cl_6 之例,則 $\frac{55.2}{9}=6.1$.

185. 考卜氏定律的應用 —— 這定律的用處,可分作三個如下.

(1) 間接的測定原子熱 —— 有些原素,或在尋常溫度時不是固體,如氫,氮,氧,和氯之例,或難得到十分純潔的來做試驗,如鈣和鋇之例,則可利用考卜的定律,以間接法測定其原子熱.惟據考卜由間接測定的原子熱(H, O, F 等),與其他較輕的原素(C, B, S 等)原子熱相似,其值都較恆數低些.

H=2.3; O=4.9; F=5.0; C=1.8; B=2.7; S=5.4

(2) 推算化合物中原子數目的比例 —— 設有某化合物之程式為 A_mX_n,若已知其比熱和 A 之原子量,則由每一成份原子的原子熱是個恆數 6.4 的假定,可算出 m 和 n 比較之值.其法如下:

因那化合的式子是 A_mX_n,則含1原子 A 的化合物之式,應為 $AX_{n/m}$.又因 $AX_{n/m}$ 的分子量與比熱相乘 $=6.4+(6.4\frac{n}{m})$,故可算出 $\frac{n}{m}$ 的比例率,但非 m 和 n 的絕對數值.

例如氯化鋇的式不知是 BaCl 或 Ba_2Cl 或 Ba_2Cl_2 等等.但已知氯之原子量是 35.45.氯化鋇中 35.45 份氯與 68.7 份鋇化合,又氯化鋇的比熱是 .0902.

∴ $ClBa_{n/m}$ 的分子熱 $=(35.45+68.7)\times .0902=9.4$

$$\therefore \qquad 6.4 + (6.4\frac{n}{m}) = 9.4$$

$$\therefore \qquad \frac{n}{m} = \frac{9.4 - 6.4}{6.4} = \frac{1}{2} \text{(大概)}.$$

故氯化鋇是每一原子鋇配二原子氯所成;故其式爲 $BaCl_2$ 或 Ba_2Cl_4 或普通式是 Ba_mCl_{2n}.

(3) **決定原子量**——以下所引,本是考卜定律成立以前的例,但因其也是分子熱的應用,故於此處述之.原來汞的原子量既不知道究竟是100或是200,卽不知200代表一原子或二原子的汞,於是不能斷定氯化和碘化低汞與氯化和碘化高汞應當採用 Hg_2Cl, Hg_2I, Hg_2Cl_2, 和 Hg_2I_2 的式子呢,或 $HgCl$, HgI, $HgCl_2$, 和 HgI_2 的式子.在又一方面,如果用一種方法證明以上四化合物(其中汞之重各爲200)適用前四個式子,則可決定 Hg=100,如果適用後四個式子,則可決定 Hg=200. Cannizzaro 當1858年,卽證明汞在化合物中仍服從杜裴二氏的定律,又那時已有人提議汞的原子重是200不是100. Cannizzaro 利用比熱,爲這提議的左證.他說:

"因原子化合後其比熱無甚改變,又因所有各原素的比熱實際上大略相同,=6.4,故要將各化合物增熱1°C.,其一分子所需之熱,必與其所含原子數目有比例如果 Hg=200,卽如果汞之二種氯化物和二種碘化物之式爲 $HgCl$, HgI, $HgCl_2$, HgI_2,則前兩個中每一個所需之熱是一個簡單原子的二倍,後兩個中每個是三倍."

他所用的數目如下:

		分子量	比熱	分子熱
氯化低汞,	HgCl	(200+35.5)	×0.0521	=12.258=2×6.129
碘化低汞,	HgI	(200+127)	×0.0395	=12.913=2×6.457
氯化高汞,	$HgCl_2$	(200+71)	×0.0689	=19.054=3×6.223
碘化高汞,	HgI_2	(200+254)	×0.0420	=18.669=3×6.351

儻若200代表二原子的汞,換言之,Hg=100,則低汞的分子熱,大概須是3×6;高汞的分子熱,須是4×6.然而這與事實不合.故從此種推論的結果,可證明汞之原子重,是200不是100.

(丁)同晶的定律(The Law of Isomorphism)

186.結晶學與化學的關係——所有固體物質,可分為結晶的和非結晶的兩種.結晶體的形狀大小種種不同,然每一物質在適當情形之下,必有特殊之晶狀(form)——其相似各面中間之角度,尤恰好相等——為此物質之特別性質.此說在十七世紀後半,即有人首先倡之,到了Haiig(1743—1822)就成了定律,然尚不知利用這種關係來考察化學上的性質或成份.做這種考察的,米學禮要算第一.

187.米學禮(Mitscherlich)的傳略——米學禮名Ernst Eilhard,德國人,1794年生於Aldenburg,1863死於柏林.從1821年起,他就繼Klaproth的任,在柏林大學當教授終其身.他在化學上的貢獻很多,物理方面的尤其重要.他其初注意方言

學及東方語文;自然科學,不過偶爾習之.但為境遇所迫,他改而習醫及其相關學術. 1819,他到 Stockholm 去見白則里,做他的學生;他後來的事業,尤以他與白則里的最初談話定之. 1819 他發現同晶(isomorphism), 1821 發現多晶(polymorphism),他的名字,於是不朽.但他又研究 benzene sulphonic acid (1833), nitrobenzene (1834) 和 manganic, permanganic, 和 selenic acids, 等等.他常用人造方法製造礦物,又研究地質方面的化學;這都可證明他的才幹.

188. 米學禮的同晶定律的發現 —— 米學禮本是個化學家,初做燐酸鹽和砒酸鹽的試驗,希望查知這些鹽中的酸基所含的氧之比例.那時他才二十四歲,對於結晶學,毫無知識,但他認識少年礦物學家 Gustav Rose. Rose 說得好:

> "米學禮曾將他的砒酸鹽和燐酸鹽的試驗告訴我他看見這兩種鹽每有一樣的結晶,覺得非常奇怪,並且據他的分析,這一種鹽裏絕無那一種的蹤迹.他請我測量那些晶體.這時米氏雖未學過結晶學,他以為異物而有同式的晶體一件事,若能說出理由,必是頂要緊的."

1819 年的夏天,恰好白則里來到柏林,因為已經知道米學禮的工作,遂與他接洽.於是當年秋天,米氏就到 Stockholm 白氏試驗室中做試驗.及至十二月間,他的第一篇文章就送到柏林大學院.他既試驗過燐酸和砒酸的鉀鹽,這回是用牠們的錏鹽,查知其結晶狀式完全相同,並且與鉀鹽亦完全相

同.他覺得這現象之中必有定律,想另用兩種酸質試之,但是無效,於是用一酸而金屬各異的鹽來研究.

且說白則里選擇原子量的方法,常用一個規則,即相似化合物用相似程式表示之.他曾查知在亞燐酸和亞砒酸或燐酸和砒酸中,與同重燐或砒化合之氧的比例爲3:5;燐酸鹽和砒酸鹽各有三種;燐酸鹽和砒酸鹽,不但成份上,並且性質上非常相似.雖然,白氏所查知的,無非化學上的相似,至於發現結晶上的相似,尙有待於他的少年弟子.

米學禮首先試驗的是酸性燐酸鉀 (KH_2PO_4) 和酸性砒酸鉀(KH_2AsO_4).照其結果,他說:

> "這些鹽乃同數原子所成;……彼此不同之處,不過在乎一個基(radical)中是燐,一個是砒.兩鹽的結晶狀式相同……;因爲不但其初的狀式,並且所有各異的大小,數目,各面之角度,都如此緊緊相似,以致雖在看似偶然的性質中,要找個差異,也是完全不可能的."

米氏又查知鈉鹽 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 和 $NaH_2AsO_4 \cdot H_2O$ 中,及錏鹽 $NH_4 \cdot H_2PO_4$ 和 $NH_4 \cdot H_2AsO_4$ 中,各有這種相似.在以上每例中,75份砒可代31份燐,而結晶毫無改變.於是米學禮說道:"同數原子以相同樣子(manner)化合者發生相同的結晶式;結晶式是與原子的化學本性無關的,並且只以原子的數目和其化合的樣子定之."這就是所謂同晶的定律.照現在的說法,這定律可作爲:結晶狀式相似和化學性格相似的物

質,應當用相似程式代表之.

189. 同晶定律的應用——米學禮旣用歸納法得了定律,又用演繹法指示以前未曾實驗的結晶狀式.因硫酸鐵與硫酸鋅有相同的結晶狀式,他知其中的氧化鐵與氧化鋅必是同晶.他又知礦物中氧化高鐵(hematite)與氧化鋁同晶;氧化低鐵乃與氧化鋅同晶.然則同晶定律,單在化學上,其應用的勢力範圍,讀者試看以下米氏和白氏利用同晶之如何詳盡,如何巧妙,和運算實例之如何精確,如何方便,自然可以明白.

190. 米氏用同晶測定幾乎所有原素的原子量——(a) As, Sb, 和 Bi ——在同晶的燐酸化物和砒酸化物中,75 g 砒代替 31 g.燐,而結晶狀式不變.因 31 是燐之原子量,那末在米學禮看起來,同晶即指示 75 是砒之原子量.於是可證明由別的方法所得的砒之原子量對不對.又砒,銻,和鉍的化合物,常有相似的結晶體.在牠們同晶的化合物中,75 份砒可被 120 份銻代替,120 份銻可被 208 份鉍代替,而其結晶狀式都無多大變更.故據米學禮的定律,可從 P=31, 推知 As=75; 再推知 Sb=120; 再推知 Bi=208.

(b) Na 和 Ag, S 和 Se ——1828 年,米氏證明鈉的和銀的硒酸化物(selenate)和硫酸化物為同晶物體.其中 23 份鈉可被 108 份銀代替,32 份硫可被 79 份硒(selenium)代替.故從鈉和硫之原子量,可推知銀和硒的原子量〔見運算實例(1)〕.

(c) Cl 和 Mn, (d) S 和 Se, Cr 和 Mn ——1832年,米氏詳細說明三種有趣的同晶.第一種是紅色過錳酸鉀和無色過氯酸鉀的同晶.在這兩化合物中,55份錳代替35.5份氯.35.5既是氯的原子量,故55是錳的原子量.第二種是綠色的錳酸鉀與鉻酸化物的同晶;第三種是硒酸化物與硫酸化物的同晶;其中鉻和錳,硒和硫的相當重量是 Cr=52, Mn=55; S=32, Se=79;即這些原素的原子量.

(e)其他的二價原素和三價原素——米學禮此時(1821)已經證明二價原素 Ca, Mg, Mn (ous), Fe (ous), Cu, Zn, Co, 在其單或雙硫酸化物中爲同晶.又三價原素 Cr, Mn, Fe, Al 在 spinels $MgAl_2O_4$, Fe_3O_4 等中爲同晶.故幾乎所有金屬的原子量,都與非金屬硫和氧的原子量(用阿佛蓋路的法子算出)有了聯絡.

191. 白則里用同晶定律更改其原子量表——米學禮的同晶定律(與杜裴二氏的定律,可以互相證實)一經發現之後,白則里極表歡迎.硫酸化物和鉻酸化物的同晶,影響尤大;居然能使白則里將原來一般金屬氧化物的程式,用一步一步的推論方法,都更改了;居然使他於1826年,更改其1815年的原子量表,將一般金屬原子量都折半.原來白則里從研究氧化物,知兩種氧化鐵中,與同重鐵化合的氧,有2:3之比例.他又用最簡單的規則,指定牠們的程式爲 FeO_2 和 FeO_3.又因氧化高鐵的化學性質,與鹽基性的氧化鉻的性質相似,

他指定後者的程式爲 CrO_3. 又鹽基如氧化鋅,氧化錳等等,因與氧化低鐵相似,他指定其程式爲 ZnO_2, MnO_2 等等.所以他的1818年原子量表中,這些原素的原子量,都是現在的二倍,到了1826年,始更正之.

從硫酸化物和鉻酸化物化學上的相似,白則里推論到無水硫酸和無水鉻酸的相似;因無水硫酸的程式爲 SO_3,所以他說無水鉻酸的程式爲 CrO_3. 讀者注意:白氏此時係用化學方法指定 CrO_3 和 SO_3 有相似程式,十年後始發現鉻酸化物與硫酸化物爲同晶.但他此時已知道氧化高鉻中的氧,是無水鉻酸中的一半,然又不能有 $CrO_{1\frac{1}{2}}$ 的程式,只好給牠個程式 Cr_2O_3.

又因從 Cr_2O_3 所生的鹽,與氧化錳,氧化鐵,氧化鋁等等的鹽同晶,於是我們有 Mn_2O_3, Fe_2O_3, Al_2O_3 等程式.又如果氧化高鐵是 Fe_2O_3, 則氧化低鐵必是 FeO;并且與低鐵的鹽同式的各鹽,必有相似的程式.於是有將 ZnO_2, MnO_2 等等,變爲 ZnO, MnO 等等之必要.那末從原來的程式,變爲新程式,只要將一般金屬的原子量折半就好了.這是白則里用同晶定律更改其原子量表的辦法.

192. 用同晶運算的實例——(1)算硒(Se)的原子量——上文說過米氏察知硒酸鉀與硫酸鉀同晶.其實在的算法,則如下述.他的分析結果,是:

硫酸鉀		硒酸鉀		
100 份中含		100 份中含		或 127.01 份中含
鉀	44.83	鉀	35.29	44.83
氧	36.78	氧	28.96	36.78
硫	18.39	硒	35.75	45.40
	100		100	127.01

與 44.83 鉀和 36.78 氧化合的相當的硫和硒是 18.39 和 45.40.

米氏既知以上二鹽為同晶;故假定其化學成份相似;故那兩化合物的每一分子中,硫與硒的原子數目必然相等;故相當的硫與硒的重,與其原子量有比例.

∴ 硫的原子量:硒的原子量 = 18.39 : 45.40

但已知硫之原子量為 32.0,

∴ $$硒的原子量 = \frac{32.0 \times 45.40}{18.39} = 79$$

(2) 算鋁的原子量 —— 從分析知道氧化鋁中鋁:氧 = 18.1 : 16, 即鋁的當量是 9.03. 故氧化鋁的程式,可以有 AlO, Al_2O_3, AlO_2, AlO_4等等,其中之鋁:氧,乃 18.1 : 16, 54.2 : 48, 36.2 : 32, 54.2 : 48 等等, 即鋁之原子量,可有 18.1, 27.1, 36.2, 54.2 等等. 單就這氧化物的成份,不能知道這些數目中,那個是對的.

但我們知道氧化高鐵所生的各種鐵礬,與鋁礬同晶;又氧化高鐵的程式為 Fe_2O_3. 所以氧化鋁的程式,應該是 Al_2O_3. 所以鋁之原子量 = 27.1.

(3)算 Ga 的原子量——同晶的雙硫酸鹽,結晶成常規的八面體 (regular octahedra) 者,名爲礬,其普通程式爲

$$X'_2SO_4X_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$$

其中之 X',表示原素 K, Na 的原子量;X 表示 Cr, Al 等的原子量.

設察知一種雙硫酸鹽有礬之結晶狀式,如果已知 X',則用分析法測定 p 和 q,即可求出 X(原子量). p 乃純礬之重,q 乃其中所含硫酸基之重,可加鋇鹽於該礬液中再將所生不溶的硫酸鋇秤之,即得.於是 $\frac{p}{q} \cdot 4(32+64)$,表示該礬的程式重,$X'_2SO_4 \cdot X_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$,即含有 $4SO_4 = 4(32+64)$ 硫酸基之礬的重.

$$\therefore \text{所求原子量} = X = \frac{1}{2}[X'_2X_2(SO_4)_4 24H_2O - X_2'(SO_4)_4 24H_2O]$$

$$= \frac{1}{2}[\frac{p}{q}4(32+64) - 384 - 432 - 2X']$$

又如果 X'=錏,則另有運算之法.因強熱該礬後所剩的殘渣,是不揮發的 X sesqui-oxide,

$$(NH_4)_2SO_4X_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O = X_2O_3 + \text{揮發產物};$$

強熱重量 p 中的純礬,可以測定重量 q 的殘渣,再用下式,即可算出 X.

$$p:q = (NH_4)_2SO_4 \cdot X_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O : X_2O_3$$

$$= [X_2 + (2 \times 18) + (4 \times 96) + (24 \times 18)] : (X_2 + 3 \times 16)$$

發現 gallium 的 Lecoq de Boisbaudran,找出這原素可以

歲礬又 Ga 鎵礬 3.1044 g,强燒後剩氧化物 .5885 g,代入上式中的 p 和 q,則得 X = Ga = 70.1.

193. 同晶定律的例外——多晶 (polymorphism) ——同晶定律有許多例外.從一方面說起來,許多化學上構造相似的物質,結晶的狀式全然不同,例如 1821 年米學禮找出的 Na_2HPO_4 與 Na_2HAsO_4, 可有很不相同的結晶狀式,這是因爲那樣燐酸化物可有兩種晶體,就中只有一種與砒酸化物爲同晶.米氏在1823年,又找出原素硫有兩種結晶狀式.此外如炭,如二硫化鐵,如炭酸鈣,都有兩種狀式,卽鑽石和石墨,pyrites 和 marcasite, calcite 和 aragonite. 凡物質有兩種結晶狀式者,名爲二晶(dimorphism),有三種者,名爲三晶(trimorphism),普通有兩種或以上者,名爲多晶(polymorphism).

從另一方面說起,成份不相似的物質,儘可完全同晶.例如錏鹽中複雜的 NH_4 基,可代替鈉或鉀的一個簡單原子,而結晶狀式不變.又如硫化銀和硫化鉛,雖其中原子之數不同,然礦物中 argentite Ag_2S 和 galena PbS 同晶,并常常混在一處,成同晶混合物.照這種例子,可見同晶定律,固有很大價值,然不能單獨的用牠來測定原子量.

(戊)白則里等對於原子量的測定,臆說,和其他

194. 白則里 (Berzelius, 1779—1848) **的傳略**——白則里名 Jacob,瑞典人,生於1779年八月二十日,他四歲喪父,不到十歲又喪母.當他父親死後,他母親改嫁一位德國牧師 Ekmarck

這位義父待他甚好,但他的母親去世以後,他的義父二次續絃,他於是不得不過他的零丁孤苦的生活了!白則里的父親,祖父,和曾祖都是牧師.他其初也想以牧師爲業,但在中學校時,他嘗收集過許多動植物的標本,於是引起他到 Upsala 大學專門習醫藥學.他雖然於1802得了醫學博士學位,可是他的化學知識幾乎考不及格!

因爲嘗讀一本化學而從來沒見過其中所說的試驗,他乃再三懇求他的教員要在試驗室裏做試驗.他的目的尤在取些氣體並觀察炭,燐,和鐵在氧氣中的燃燒.無奈因器具和經驗都很缺乏,他其初的試驗往往失敗.一次正想從爆炸酸金(fulminating gold)使金復原時,忽然爆炸起來,傷了他的兩眼,一個多月後纔能見光!

雖然,當白則里才二十歲時,他已做第一個化學研究,即分析他誕生地方附近的藥性泉水. 1802 他著有博士論文,"論電氣(galvanism)對於有機物體之作用."次年他又有"鹽類被電氣分解"之論文,於是他有電氣化學的學說.自 1802 年起,他嘗在陸軍學校,醫學校,和 Stockholm 大學當講師或助教授,1807他升爲正教授.1818年他被舉爲瑞典科學院的永久秘書;同年瑞典王即位,贈他 Noble 的稱號;及至1835他結婚的時候——那年他56歲——他被封爲男爵.

他共做教授二十年,同時他的不朽工作,國內國外,無不圓滿承認.他的聲名如此之大,瑞典在國際科學界的地位,比

在白格門和許禮的時候,不知又提高了許多.因爲他對於礦物學的研究,英國皇家學會嘗贈他 Copley 獎章.當柏林大學化學教授 Klaproth 死的時候,德國嘗請白則里去繼他的任,他辭而未就,但是許多德國化學家都到瑞典來跟他學習.例如 C. G. Gmelin (後來 Türbingen 教授), Heinrich and Gustav Rose, Mitscherlich, Magnus (這四位皆後來柏林教授), 和 F. Wöhler(後來 Göttingen 教授)都是.可惜他身體夙來不健,1818以後更常常生病,尤其是頭疼.他嘗游歷各國,藉以休養,於是得與英法各科學家相會,知識上多所交換,他死於1848年八月一日.

白則里試驗室裏的沙盤,冷的時候很少;他書房裏的筆,乾的時候也很少.他的文章著述,尋常人萬不能及.他有源源不息的論文,或紀述自己試驗的工作,或批評他人的工作,當時各種科學雜誌中幾乎無不載之.他不但常常做,並且常常修正這些論文,以順應知識進步的要求.他替 Stockholm 學院做年報,報告物理科學的每年進步.同時他的化學上的貢獻,亦與年俱增,足以證明他自強不息的熱心毅力.當他白天的工作或試驗或文章丟開之後,他仍然不離那個寫字檯.他的交友很廣,通信很多,他的性情,又不是個冷淡的人.他於寫信中,或敍其最近的研究;或對於名人的錯誤,下明晰的批評;或對於後進的性情,進師父之教導,勉以有恆;或對於朋友的患難,去個安慰,好像兄弟一般的親熱——要將這些事體做

得面面俱到,他就想忙裏偷閒,眞正幾乎不可能呀!

白則里的重要作品,除載在各雜誌中的 250 篇論文外,計有(1)"動物的化學"(中有他自己的血液分析);(2)"化學總論";(3)"吹管總論";(4)"礦物學新統系";(5)"化學教科書"("Lehrbuch");和(6)"理化年報"("Jahresberisch").他的化學教科書成於 1808 年,出版五次,歐洲各國都有譯本.

195. 孚勒對於白則里的紀念 (Wöhler's Reminiscence)——白則里嘗喜歡邀受過訓練並有出息的少年化學家,到他家中去住,讓他們在他的私有試驗室中過一兩年,每次一二人,這種辦法的效果,以前曾經提過,當孚勒聽 Gmelin 的勸,想專習化學時,歐洲各化學家中以白則里的聲名爲最大,故 Gmelin 又勸他到白則里那裏去.這時孚勒已有著作,白則里很賞識他,要在他的私有試驗室中,給他一個位置.1823—24 年,孚勒就到白氏家裏過了一個冬天.以下將他自述其初去時的感想和經歷,節譯幾段.❶

"我站在白則里門前按鈴,心中不住的跳,來開門的,衣服整潔,儀表堂堂,望之儼然,乃是白則里自己.他用最友愛的樣子歡迎我,說已經盼望我許久了,又談我路上的事情,自然都用德文.他的熟悉德文與熟悉法文和英文一樣.當他引我到他的試驗室裏時,我好像在夢中,對

❶這篇紀念文章載在德國化學會的報告中(Berichte der Deutschen Chemischene Gesellschaft, vol. 8, p. 838.)

於我究竟能在我所希望的那著名的試驗室中佔個位置與否,不免疑惑.

"次日早起,我起首工作,我可以專用一個白金坩堝,一個天平和一套砝碼,一個洗瓶,最好的是又有一個吹管,白則里很注重這吹管的用處.我須自費預備燈中所用的火酒和噴燈 (blast lamp) 中所用的油;尋常藥品和器具則有公用的,不過如黃血鹽(potassium ferrocyanide)之例,因 Stockholm 沒有,我須從 Lubec 去訂.那時在白則里試驗室中,只有我一個;在我之前,有 Mitscherich, H. Rose 和 G. Rose, 在我之後,有 Magnus. 那試驗室只兩個尋常房間,陳設的最簡單,沒有爐子 (furnace), 沒有通烟櫥 (draught cupboards),也沒有煤氣和自來水.一個房間裏,有兩張尋常桌子,白則里在一張上做工作,另外一張,乃爲我而設.牆上有些架子,預備好放藥品,中間有個汞槽,噴燈則在爐邊(hearth)上.此外還有一個倒穢水的地方 (sink), 乃一瓦缸與一塞子和一木桶所成;嚴厲的廚子, Anna, 每天須在此處將盤子等等洗淨.在第二間房裏,有些天平和架子,中藏器具等件.近旁是個小工作店(workshop),安有一個鏇機(lathe).在隔壁廚房中,Anna 預備飯食,有一小而不常用的爐子和一永遠不冷的沙盤.

"我重做的鋳酸研究,白則里覺得很有趣味.對於我

以前所做這酸的試驗,他在他的年報中所說的話,他很喜歡告訴我.他並表示他的意見,以為這酸的存在,頗足證明氯的學說是大概可有的.我聽他不說 oxymuriatic acid,而說氯(氣),很覺驚奇,因為直到這個時候以前,他都堅持舊觀念.有一次當 Anna 洗盤子的時候,她提起很聞見 oxydized muriatic acid 的氣味,白則里說,'Anna,聽呀,切不要再說 oxydized muriatic acid 了.說氯氣,好些.'

"用屢次的試驗,我們得到從來沒有的大宗的鉀.我燒鉀於水上,以預備純潔的苛性鉀為當時分析之用.白則里常常是高興的;當工作的時候,他嘗談起各種笑話,對於好故事,他可以從心裏大笑起來.如果他有不高興的神氣,眼睛發紅,我們就知道他犯按時發作的關於神經的頭疼的病;他於是可以將自己關起來,一過幾天,不吃東西,也不見人.一個新的觀察,常常使他大快活,他於是目光炯炯叫我道,'博士呀,我找出個事體很有趣的.'

"有時他晚上留我,與我談他在英法的旅行,又談到 Gay-Lussac, Thenard, Dulong, Wollaston, H. Davy, 和其他當時科學界著名的人……都是他自己所知得到的;他們的個性,他也很曉得怎樣分別形容.他最賞識而崇拜的,是蓋路賽和兌飛;說到兌飛,他常常極力稱贊為奇才.他同這些人都通信,並將他們的來信保存起來.我覺

着快活的,是得他允許的權利,看見這些信.後來他又讓我看他的有趣的旅行筆記,載有巴黎和倫敦的游覽甚詳."

讀者試思我們與白則里,固然相隔百十年,然從這篇紀念文章,猶能如見其人,如聞其語;這不但是白氏的為人和學問,都有可以紀念的原故,孚勒的富於感情,善於描寫,也都可看得出來.尤其特別者,有了這篇文章,足見當時試驗室的設備,可謂簡單極了;然許多精確的大發現,居然從此等試驗室裏做出;且惟其設備如此的簡單,而成就如彼的優美,尤覺難能可貴!古今來大發現家,往往不必據有大試驗室,白則里不過是一個例子.人傑則地靈,我們正不必藉口於試驗室的不良而不努力!

196. 白則里的原子量的測定——當 1815 年左右,化學上重要的事體,不在分子量的測定,而在原子量的測定.白則里有見於此,遂毅然以這種測定為己任,認化學定律的研究,是他的終身事業.他於 1845 年有一段回顧的話:

"我決定分析某數種鹽類,好使別的分析變為無用.…… 我不久就用試驗證明多頓的數目欠缺他的學說在實際應用上需要的恰準.…… 我承認如果要播散這新放的光明,則原素的原子量,有測定至於最準之必要,更常用之原素的原子量,尤其如此.若無這種測定,黎明之後,仍然不是白天.…… 所以我用不息的工夫,致力於

此.……如此工作十年之後,……到了1818,我就能將我用試驗算出的原子量的表出版.這些試驗用過的單體或化合物,約有 2000 左右."

197. 白則里的測定與各定律——關於 A_mB_n 中的 m 和 n,多頓的假定,白則里固認爲不適於用,然白氏卻也利用最簡單的規則,不過處處總借助於各種其他方法.氣體定律,多頓不相信,不消說了,蓋路賽本想將他發現的定律和原子學說聯絡起來,無奈有種明明簡單的困難,蓋氏自己卻不能解決,所以他只保守他的試驗的結果.湯姆生和覓飛,見不到這定律和那學說的關係,所以他們二人,雖常利用這定律,以算化學成分,有時竟解釋錯誤了.例如他們假定等容中氫的原子只是氧的一半.

惟白氏起首卽利用氣體定律.可惜他假定簡單氣體中,一容量與一原子相當,故用有 volume-atom 一名詞.他說化合物的原子數目,m 和 n,等於化合的容量數目.因二容氫與一容氧化合成水,所以他說水是二原子氫與一原子氧化合而成;因三容氫和一容氮化合成阿莫尼亞,他說阿莫尼亞是三原子氫和一原子氮化合而成.於是先用測量化合容量的方法,他定下了化合物中的原子數目;再用分析方法,就算出那些氣體原素的原子量.但白氏深知容量定律的限制,對於不揮發的物質是不適用的,並且他疑惑其不適用於化合物和一般的氣體原素(見下節).

到了1818,杜裴二氏的定律和米學禮的定律發現以後,白氏更有了幫助.杜裴二氏的定律,白氏只當作附屬的東西,不過偶爾用之.米氏的定律,他則非常歡迎.然而無論那個定律,總要合乎他的化學上的普通道理,即化學上有相似性格的物質,乃用相似程式代表之.

198. 1813 金屬氧化物和白則里第一原子量表 —— 白則里的原子量的測定,其給料大半得之於(金屬)氧化物;其中許多不能揮發,故阿佛蓋路的臆說不能適用.他以氧爲最重要的原素,叫牠爲"pole of chemistry." 1813 年,他的第一原子量表出版,即以氧 = 100 爲標準.下列這表的一部份,右旁(用氧 = 16)將白氏的數值與現在的數值並列,好有比較,括弧中的程式,表示他選擇他的數值的根據.

	白氏的數值		近世的
	O=100	O=16	O=16
氫	6.64(H_2O)	1.06	1.008
炭	75.1 (CO)	12.02	12.00
硫	201.0 (S+2O)	32.16	32.07
鐵	693.6 低氧化鐵(Fe+2O)	110.96	55.85
銅	806.5 高氧化銅(Cu+2O)	129.04	63.57
銀	2688.2 (Ag+2O)	430.11	107.88
鉀	987.0 (K+2O)	156.48	39.10
鉻	708.0 鹽基性氧化物(Cr+3O)	113.26	52.00

白氏的金屬原子量,每多錯誤,其原因在乎什麼地方呢!他已知金屬中銅,汞,金,錫之乎炭,各有兩種金屬氧化物;他假定愛力較小和鹽基性較弱者,一分子只含 1 volume atom 的

金屬和1 volume atom 的氧,愛力較大和鹽基性較強者,則含1 volume atom 的金屬和 2 volume atom 的氧.所以他當鉀,鈉,和鹼土金屬的程式,是 NaO_2, KO_2, CaO_2, SrO_2, 和 BaO_2.

199. 1818白則里的原子量表 ——當1814—1818之間,白則里漸不滿意於"volume atom"之說,其原因有二:(1)此說只適用於氫氧二氣,而絕不適用於固體和液體;(2)化學家的目的,只在乎原子而不在乎容量.又因1818年的時候,分析上的給料,較以前更覺精準,白氏於是又有一個原子量表.這表係將前表修正而成,其中運算原理仍然相同.現在將白氏的表的一部分,用 H=1 或 O=16 算出如下.爲便利比較起見,特將近世的數值列於括弧中.

炭	12.12(12)	鐵	109.7 (56)	鈉	93.5(23)
氧	16 (16)	汞	406 (200)	鉀	457.6(39)
硫	32.3 (32)	銅	129 (63.3)	銀	438.7(108)

讀者在此處應發生一個問題,即白氏的原子量爲什麼有的是近世的二倍(如鉛,汞,銅,鐵,錫,鉻等),有的是近世的四倍(如鈉,鉀,銀等)呢?這答案就是他假定原子化合有最簡單的規則.因爲這時 2:3, 2:5, 3:4 等比例,在他看起來,太複雜了.例如兩種氧化鐵中,氧之比例爲 2:3. 現在我們用程式 FeO 和 Fe_2O_3 表示之,而白氏則用簡單的 FeO_2 和 FeO_3. 所以那時白氏的鐵的原子量,就是現在的二倍.與這兩種氧化鐵相對待的金屬氧化物,他認爲有相似的成份.其結果這些金

屬的原子量,也二倍於現在的數值.例如鹽基性氧化鉻的化學性質,與氧化第二鐵相似,故給牠個 CrO_3 程式,強鹽基如氧化鋅,氧化錳等,其式爲 ZnO_2, MnO_2 等,與氧化第一鐵之 FeO_2 式相似.依同理,白氏假定過氧化鉀和氧化鉀中氧之比例爲 3:2,於是他就誤認後者含 1 原子鉀與 2 原子氧,前者含 1 原子鉀與 3 原子氧.所以鉀和相似的一價原素如鈉,鋰,銀的氧化物,他都當作有普通程式 MO_2 (其實應該是 M_2O).牠們的原子量因此就變爲現在的四倍!

既然如此,所以白則里雖做了勤苦的工作,許多原子量仍是不對.白氏也自知所用以測定化合物中之分子成分(從分子成分就可測定原子量)的方法不完全.但他此時,1818,只有氣體比重的物理方法可以利用,杜裴二氏的和米學禮的兩個定律,次年方纔出現.

200. 白則里 1826 更改 1818 的原子量 ——1821 的時候,白氏尙以爲他的 1818 年原子量表,用不着更改.但五年以後,他的教科書有再版的要求,他乃仔細思量,決定連書中的原子量表,都從新校訂.他的推理方法和所下判斷,可於以下得之.

他首先要更改的,是氧化高鉻和無水鉻酸的程式.他從硫酸化物和鉻酸化物化學上的相似,推論到氧化硫和氧化鉻程式上的相似.他已知道中性鉻酸鹽中的無水鉻酸,其氧與鉻之比,爲 3:1,恰似硫酸鹽中無水硫酸的氧與硫之比例

如果以SO_3為無水硫酸的程式,則無水鉻酸之程式應當是CrO_3.但他已知氧化高鉻中的氧,只是無水鉻酸中的一半;然又不能有$CrO_{1\frac{1}{2}}$的程式,只好給牠個程式Cr_2O_3.這就暗含必須將當時鉻的原子量折半的意思在內.請看此點須注意:有了硫酸鹽與鉻酸鹽的同晶,這個更改,方有邏輯上的必要.但這個同晶的發現,尚在十年之後.

因氧化(第二)鐵和氧化鋁與氧化鉻同晶,所以有程式Fe_2O_3和Al_2O_3.如果氧化第二鐵的程式是Fe_2O_3,氧化第一鐵必是FeO.因氧化鋅,氧化鎂,氧化鈣,氧化鎳,氧化鈷等,與氧化第一鐵同晶,故其程式由ZnO_2, MgO_2, CaO_2, CoO_2等等,一變而為ZnO, MgO, CaO, NiO, CoO等等.由上種推論,其結果就是必須將這些金屬鉻,鐵,鋁,鋅,鎂,鈣,鎳,鈷等的原子量折半.這種折半之數,與杜裴二氏的定律相合.白氏又連帶將鉀,鈉,銀等原子量也折半,說牠們的氧化物中金屬與氧之比例,是1:1,不是1:2了.換言之,其普通程式是MO,不是MO_2了.但正當的比例,是2原子金屬和1原子的氧化合,其程式為M_2O.所以白氏雖於1826年將鈉,鉀,銀等原子量折半,其值仍二倍於今值.雖然,除此等一價原素外,其餘金屬的原子量,照1826年的更改,不但與杜裴二氏的定律相合,並且與近世的數值,相差不遠.茲將白氏新表的一部份與近世之值並列於下(284頁).

氮和氯被人承認是二原素,列於原子量表中,這是第一

原子	白則里的原子量		他的根據	近世的
	O=100	O=16		O=16
H	6.24	.998	以容量定律爲左證	1.008
C	76.44	12.22		12.00
S	201.2	32.2		32.07
N	88.52	14.16		14.01
Cl	221.3	35.4		35.46
P	196.155	31.4		31.04
As	470.042	75.32		74.96
Sn	725.294	117.65	SnO 和 SnO_2	119.0
Cr	351.8	56.2	Cr_2O_3 和 CrO_3	52.0
Au	1243.0	198.8	AuO	197.2
Ag	1351.6	216.2	AgO	107.88
Hg	1265.8	202.6	HgO 和 Hg_2O	200.6
Fe	339.2	54.2	Fe_2O_3 和 FeO	55.85
Ca	256.0	41.0	CaO	40.07
Na	290.9	46.6	NaO	23.0
Si	277.468	44.39	SiO_3 因與 SO_3 類似	28.3

次,先是大衛誤認氮和氯是氧化物,及他人都相信是二原素時,白氏仍不相信,所以他當氮和氯是化合物,比誰都久些.綜觀白氏測定原子量的方法,可知他對於不揮發的物質,最要緊的是測定牠們的氧化物的成分,其次方利用同晶定律.至於原子熱的定律,採用很少.若是氣體或揮發物體,他就用他的 volume theory 來測算原子量.他此時仍相信等容中原素氣體之重,與其原子重有比例.但因爲有了杜瑪的工作,這觀念不久就去掉了.

201. 杜瑪要更改原子量的試驗 —— 法國人杜瑪這時年紀雖然不過纔二十七歲,但已經因爲他的工作著名.他深

有感於當日化學的地位,是測定原素化合之比較重量易,而測定原子化合之數目難.他承認白則里對於這個問題,首有詳細的答案,但覺得白氏每以化學上性質爲根據,究非固定的給料.要得這給料,他以爲非直接測定原素和其化合物的比重不可.易於揮發的物質的比重,他用蓋路賽的方法測得.在高溫時始能揮發者,他發明一種簡單器具——卽一有毛細管尖的玻球,可用以測定其比重.

他深知十餘年前,阿佛蓋路和安倍對於原子分子的區別,很有道理.他深知原子化合的數目,所以難於測定者,在乎不知道原素分子中究含有幾個原子.所以他要拿個方法,卽研究分子當化合時如何分裂,來輔助從蒸氣密度所得的知識.無奈他實際上卻假定原素的密度,不但與其分子量,並與

原素和試驗者	試驗時的溫度	比重(空氣=1)	原子量=14.4×比重	化合物的程式	白則里的原子量	白則里的程式
硫 杜氏 杜氏 杜氏 杜氏 米氏	506° C. 493° 524° 524° ——	6.512 6.595 6.617 6.581 6.90	94.4	H_6S	32.24	H_2S
碘(杜氏)	185°	8.746	125.5	HI	126.54	HI
溴(米氏)	——	5.54	79.8	HBr	78.4	HBr
汞 杜氏 米氏	—— ——	6.976 7.03	100.8	Hg_4O & Hg_2O	202.68	Hg_2O & HgO
燐 杜氏 杜氏 米氏	313° 300° ——	4.420 4.355 4.59	68.51	PH_6	31.44	PH_3
砒(米氏)	——	10.6	152.6	AsH_6	75.34	AsH_3

其原子量有比例.這與白則里的 volume theory 相似,這就包含一個不可靠的前提——所有氣體原素一分子都含二原子.杜瑪用其發明的器具,先測定碘和汞,不久又測定燐和硫的密度.後來1833年米學禮又將他的給料擴充起來,從那錯誤的前提,他們算出原子量,與白則里一年前的表中價值不同,如上表(285頁).左邊五豎行表示杜瑪或米學禮的試驗的給料,原子量,和程式,右邊二豎行,乃白則里用化學方法測定的結果,並列之以資比較.

202. 杜氏的和白氏的原子量的比較——從上表加以比較,則知照杜氏或米氏的測定,汞的原子量,只是白氏之數值的一半;燐和砒的原子量,反是白氏數值的二倍;硫的原子量,且是白氏數值的三倍;而碘和溴的原子量,則又與白氏數值大略相等.

白氏自信其無謬,而杜氏想更改白氏的數值,其結果反將秩序弄亂了.例如白氏堅持氧化汞係汞與氧各一原子所成,而杜氏則說其中含有二原子汞和一原子氧,竟將白氏的氧化第一汞的程式給了氧化第二汞.又如燐化氫(phosphoretted hydrogen),白氏因其與 NH_3 相似,說是1原子燐和3原子氫所成,其程式應當是 PH_3;杜氏則將其中的氫二倍之,給他個程式 PH_6.又為一律起見,燐的氧化物和氯化物,他寫作 PO_3 和 PCl_6.

然則杜氏和米氏的原子量,何以有的與白氏的相等,有

的是他的一半,有的反是他的二倍甚至三倍呢?難道杜氏或米氏的試驗上有了錯誤麼?這答案是:他們的試驗上沒錯,可惜他們理論上錯了.例如同容氫氣,與汞的蒸氣,其中原子之數不同.如某容中有氫氣二原子,同容中只有汞的一原子,或說一原子汞氣所佔的容積,為一原子氫氣所佔的二倍.將這種意義概括起來,就是一分子氫含二原子,一分子汞只含一原子.然上節說過,杜氏假定蒸氣中一分子都含二原子,所以汞的原子量,本該是 200, 照杜氏可就變成 100 了.依同理,據杜氏或米氏的試驗,一分子的燐和砒,各含四原子,一分子的硫含六原子,無奈他們都當作一分子含二原子,所以燐和砒的原子量,比應當的大了二倍,硫的原子量,大了三倍.至於碘和溴,一分子卻含二原子,自然不生問題.

203. 白則里反對杜瑪的理由—— 據以上所說,照我們現在的眼光看起來,杜氏和白氏孰是孰非,自不待言.但當日白氏反對杜氏,究持什麼理由,不可不知.舉汞為例,白氏也相信照氣體比重的要求,似應將他自己的原子量折半,但他以為液體汞較固體碘的比重大的多,一經變作氣體,其比重恰好顛倒過來,不是個奇怪事體嗎?況汞的原子量,如果更改,其他原素的原子量,勢必也有相似的改變;那末就是將所有相關的證據,一齊推翻,這就更覺不對了.再說矽 (Si) 吧;牠的原子量,是從氯化物演算出來.所有我們知道的,不過是二容的氯,與矽化合後,縮為一容氯化物.我們有什麼證據,能證明一

容的矽,與二容的氯,化合成一容氯化物呢!我們可以說矽的蒸氣佔其與氯混合氣體容量三分之一,也可以說佔五分之一或七分之一,那末矽的原子量,可以與杜氏的不同了.所以白氏本推論的理由,持鎮靜的態度,不但拒絕改變其原子量表,是完全正當的,并嚴厲的批評杜氏的結果.

不易揮發的原素,等容中原子的數目不同,這是無疑問的.所以杜氏下個判斷,即蒸氣密度雖然有用,在測定原子量上,是靠不住的.

雖然,蒸氣密度的試驗,另有一種趣味,因其可指示一分子中原子的數目.例如一分子的汞,氧,燐,和硫中原子之數,有1:2:4:6的比例.尤可注意者,在這一方面,杜氏的結果,受了白氏嚴厲的批評,其目的固然失敗;在那一方面,白氏的結果,也因爲受杜氏的反對,大家頗不相信.

204. 郁列斯敦的傳略 (Wollaston, 1766—1828) —— 郁列斯敦名 William Hyde, 英國人, 與多頓同是1766年生的.他先在劍橋大學(Cambridge University)習醫,1793畢業後在各處行醫都失敗了,他於是乃專門研究理化.1802他有各種光帶(emission and absorption spectra)的研究;1803—09他有些特別金屬之發現 —— palladium, 1804; rhodium, 1805; titanium, 1809; columbium 或 niobium, 1809. 此外他在理化上還有許多貢獻,不過最可紀念者有二:一是1809他所發明的返光測角器(reflecting goniometer);一是1828他所發現的"使白金可

箔的方法"("A Method of Rendering Platina Malleable").那發明在結晶學或礦物學上特別有用,但這發現在物理學和化學上的影響如此之大,他居然從製造白金得了三萬鎊的利益!1804他嘗做皇家學會的書記;1828年十二月二十二日死於倫敦.

205. 各化學家對於原子量或當量的態度——讀者須知做原子量的研究者,不只白則里一人;英國本是原子學說生產的地方,法國又是定量化學發達的所在,一般試驗室裏的分析,都以測定原子量爲目的.但大家因有以下及其他理由,對於原子學說,每持未能躊躇滿志的態度,不敢公然正式承認.英國的兌飛,郎列斯敦,和其他,法國的蓋路賽和其他,德國的格米林和其他,都是如此.除英國湯姆生的態度很特別外,他們總覺得只用試驗的結果表示化合的比例,比用原子學說來說明,是較穩當些.蓋路賽和李必虛(Liebig)甚至疑惑測定原子量而有一定把握,是不可能的;他們想將當量或化合重成立起來,就算滿意,不去管那些原子量.當十九世紀第三十年之末和第四十年之初,白氏原子量的統系,被人反對得最利害.

原來1814年,郎列斯敦早已不滿意於多頓的隨意的規則.他拒絕原子量的觀念,並提議用試驗的化合重量,叫作當量,代替那臆想的原子量.他用化學當量,將原素排列成表,當時多用之.有二個或以上原子價的原素,其當量也不止一個

鄔列斯敦既爲發現倍數比例定律之一人,必明知道事實;但對於決定那個數目作爲當量的困難,不曾注意.

要知鄔列斯敦或兌飛的心中,都見到多頓學說切合事實,不過不肯正式判斷其如此,免得學說與事實合併起來.在法國和德國之間,蓋路賽和格米林似乎更不願將學說和事實混爲一談.蓋路賽用"rapport"一名詞,而同時承認"proportional number"尤覺相宜.格米林以爲最好的名詞,是"混合重"("mixing weights"),但也覺得在一個化合物中,想決定這個原素的一個"混合重"或兩個"混合重"與那個原素的一個"混合重"化合,有些困難.

206.格米林 (L. Gmelin) 和其化合重或當量 —— 德國同時有二位叫 Gmelin 的化學家;一位是 Christian Gottlieb Gmelin (1792—1860),一位是 Leopold Gmelin (1788—1853).前一位注重礦石分析,曾發明製造郡青 (ultramarine) 的方法.後一位在化學界尤其著名.他嘗在 Göttingen, Tubingen, 和 Vienna 受教育,後來在 Heidelberg 做化學和藥品教授.1822 年 L. Gmelin 曾發現高鐵靑酸鉀 ($K_3Fe(CN)_6$),但他所以特別著名者,在乎他所著的化學教科書(Handbuch der Chemie)和他的原子量的統系.那書是 1817—19 年出版的,當時極其通行❶.他反對白則里的原子量,特別利害.他說:——

"所有關於比較的原子重量的揣測,應當取銷,只當

❶ 1817 出第一版;1843 第四版.1848-72 英文譯本出版.

試用最淸楚的可能的符式,表示化合物."

這個反動的立刻結果,是將白氏介紹於科學的許多原子量折半.這些當量是C=6, O=8, S=16, Ca=20, Mg=12 等等,適卽代替白氏的數値.然而當量之說,必等到 18[illegible] 年 Faraday 電解定律發現以後,方有固定基礎.

207. 湯姆生和其原子量——湯姆生(Thomas Thomson, 1773—1852)英國人.十九世紀上半的化學,尤其是英國的,他很有提倡之力.他是多頓的朋友,他首先發表多頓的原子學說,以前已經講過.從1818到1841,他在 Glasgow 大學做教授二十餘年.他在那裏創設一化學試驗室.英國各學校中有化學試驗室者,這算是最早的.他是哲學編年(Annals of Philosophy)的編輯人;他的論文多載於其中.他的化學史係 1830--31 出版.

湯姆生在白則里的原子量表出版之前(不多時),卽在哲學編年中揭載一表,與白氏的性質略似,而許多地方是其倍數或低倍數(sub-multiples).白氏的表,頗利用蓋路薩的定律,而湯姆生猶之多頓,當這定律只是奇巧的猜度.湯氏又以簡單爲標準;以爲任一化合物中,至少有一原素的原子數目只是一個.他與郞列斯敦和白則里相同的,是以氧爲最方便的單位,而且照此標準立表後,他表明一個很特別的事實.若以氫爲標準,這事實不能如此明顯.試觀湯氏之表之一部(見下),則見有四個原子量,是氧的簡單倍數.又湯氏見了 Prout

的文章(見下),也自己提起氫爲單位之說,可見他必有物質一元 (unitary theory of matter) 的觀念,但沒將牠發達起來.

原子	O=1	O=8	原子	O=1	O=8
氫	0.132(HO)	1.06	銅	8.000(CuO)	4.00
氮	0.878(NO)	7.02	鉛	25.972(PbO_1, PbO_2 和 PbO_3)	207.79
硫	2.000(SO)	16.00	汞	25.000(HgO)	200.00
鐵	6.666(FeO_2 和 FeO_3)	53.33	鉀	5.000(KO 和 KO_2)	40.00

208. 卜老特(Prout)的臆說——1815年,哲學紀年中,有一匿名論文,論物質的比重與其原子量的數值關係,列有一表如下:

H=1	S =16	Zn=32
C=6	Ba=70	Ce=35
N=14	Ca=20	K=40
P=14	Na=24	I=124
O=8	Fe=28	——

這論文是卜老特做的.表中原子量的數值,半由作者的,半由他人的試驗得來,但實際上有許多是卜老特隨便改作整數的,不消說了.次年又有一篇論文,作者始發表他是英國醫生 William Prout. 他那時才十九歲,然在生理化學上已

有些貢獻.他以爲原子量都是整數,以氫與氧爲單位,其餘原素都從此生出❶.所以拿氫和氧都爲標準者,大約因爲許多數值都是 4 的倍數.由此看來,卜老特總可算個思想家.

再說物質一元之說,早經希臘哲學家揣測過了.卜老特和湯姆生一派因許多原素的原子量是氫氣原子量的倍數,遂想到這是物質一元的表徵,以爲一切其他原子或者都從氫原子生出來的.這是卜老特臆說中的要義;無奈當時太無實驗上的精確根據.不但如此,當十九世紀的第二三十年左右,白則里測定得許多原子量,例如炭和氫的,不是整數.那末卜老特的臆說,自然受了一番攀打.

那知從1839年杜瑪和許台測定炭的原子量起,以後數年間杜瑪自己又做了許多試驗,證明氫的原子量等於 1,炭的原子量恰等於 12.所以他說,"卜老特的觀念現在尙不曾有誠實的注意如其重要所值得者." 1858 年杜瑪又考察三十三個測定最好的原子量,尤注意 Marignac❷ 的測定,他找出其中二十二個是 1 的倍數,八個是0.5的倍數,三個是 0.25 的倍數(就試驗的精確範圍以內而論).於是杜瑪很承認卜老特的臆說,不過要將他的單位減爲四分之一罷了.

---

❶ 按原來論文中並未明說各原素的原子量是氫的原子量的倍數.這個推論實際上是湯姆生給的.

❷ Marignac(1817—94)瑞士人,做過多年的教習;對於原子量的測定有特別研究.

此時白則里已經死了,杜瑪的見解驚動當世.他的弟子許台其初也幾乎相信卜老特的臆說.但從多年的精密試驗——專門以試驗那臆說爲目的——後,到了1859,許台纔下以下的結論:

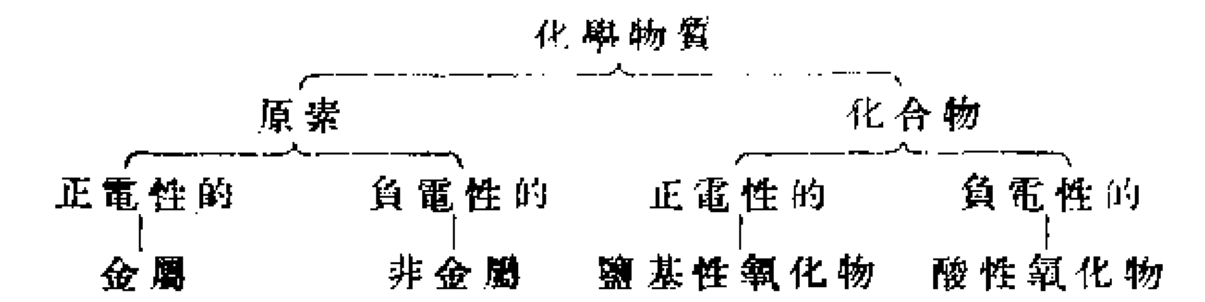
"當建設統轄物質的定律時,只要我們依靠着試驗,我們必認卜老特的定律只是幻想,必認地球上未曾分解的物體各不相同,并且彼此沒有簡單的重量關係."

雖然,從卜老特的時候至於今日,他的臆說常往來於大化學家的想像之中,成個極有價值,極耐研究的大問題.二十世紀以來,這臆說尤有復活的機會;無論如何,已經無從絕對否認.這不但是理論化學上的事情,分析上之精益求精,密益加密,也有些受這臆說的激動.

209. 白則里的化學名詞和符號——大概學術愈有統系,進步愈速;進步之後,統系又要改良.化學名詞,自 Lavoisier, de Morveau, 和 Berthollet 訂定後,始有一種統系,到了十九世紀第二三十年間,這統系嫌不夠用或不適用.白則里於1811年,即首先以修訂化學名詞爲己任.他的統系,是以電化學說或兩性學說(electrochemical or dualistic theory)爲根據.

至於符號,我們如將多頓的與現在所用的比較,那種笨重,那種便利,自不待言.要知現在我們的符號,都是白則里遺傳下來的.他採用每一原素的拉丁名字的,間或用希臘名字的,第一字母或頭兩個字母,表示那原素.所有化合物,也就用

這些符號表示之,并用數目字表示一分子中某原素之原子不止一個者.白氏的符號猶之多頓的,不但是定性的,並且是定量的.



210. 白則里的横線程式 (barred formulæ) —— 白則里的名詞和符號,又簡便,又明瞭.惟白氏聰明過人,故能發明這種統系,造出這種方便.讀者應該相信他的頭腦不會糊塗至於用虜人自擾的符號,致使化學進步上橫生障礙了.那知事實上卻不盡然.白氏其初曾用 $\dot{Cu}$, $\ddot{S}$, $\dddot{S}^2$ 等等,表示現在的 CuO, SO_3, $(SO_3)_2$ 等等,他用點代表氧之原子,用冪數表示基的數目.這還不要緊,不算很壞.所謂他的橫線程式者,卻是最要不得的,是最有惡影響的.原來白則里所用程式,如 H_2O, $PbCl_2$, $ZnCl_2$, HCl, NH_3, P_2O_5 等等,格米林一派用的,是 HO, $PbCl$, $ZnCl$, HCl, NH_3, PO_5 等等,白氏的橫線程式則是 ~~H~~O, Pb~~Cl~~, Zn~~Cl~~, ~~H~~~~Cl~~, ~~N~~H_3, ~~P~~O_5 等等,其中~~H~~, ~~Cl~~, ~~P~~ 的意思,各代表雙原子.白則里所以將其原來程式改作橫線程式者,約有三個原因:(1)他用一原子氧為化合標準,即採取二價原素為化合單位;(2)他以為氫,氮,氯各以雙原子相結合;(3)他想他的原來程式與格米林的不一律,不如換個程式,好使符號統一.

這橫線程式的影響,使得當時化學界秩序紊亂,原子量和當量,越發辨別不清.因爲有了橫線程式之後,彷彿可以不用原子,只用一種單位,來說明物質的化合.這種單位,或叫一個原子或兩個原子,或一定重量若干,都可以.這就與相當的鹽和鹼可以彼此化合的當量相似.

因爲橫線程式,白則里的名譽,損失得非常之大.大家對於他的工作,反對得很利害,英國尤其如此.Blomstrand在他的"現時的化學"(Die Chemie der Jeztzeit)中說過:

"白則里的原子學說,所以很少承認者,這個錯誤(橫線程式的)概念,幾乎是唯一原因.這概念好像勒馬的索繮,不讓那學說自由發展.並且一點一點的引到化學根本原理上的混亂;原子量和當量的辨別,漸漸變爲烏有;……白氏的全部原子學說,多數化學家幾乎都忘掉了."

第十四章　電氣化學和其相關問題

211. 兌飛的傳略(Davy, 1778—1829)——兌飛名 Humphry 英國人,木器雕刻者之子,1778年十月二十七日生於 Cornwall 的 Penzance 地方.他幼而聰慧,四五歲時,卽入某校讀書,七歲時改入 Grammar School;但性情不定,喜歡游戲,最好釣魚和做詩.他後來回想其經過事體,自說道:

"我當幼年時,能隨我自己的便,沒有一定呆板工課逼我;又我在 Mr. Coryton 的學校中,安享許多閒耍.我以爲這是一件幸事."

他十五歲就離開學校,十六歲閒耍一年.但是從十七歲以後,他就發奮用功,自定一種功課計劃;除科學外,凡宗教學,語文學,歷史學,地理學,名學,演說學,無不包括在內.當他不到二十歲時,他的父親死了,他就在當地一外科醫生處幫着配藥.但他如此喜歡試驗,也不怕炸裂,以致他的主人反而不敢用他.有位他的朋友將他介紹給牛津(Oxford)大學化學教授 Dr. Beddoes;他以後的事業,就於此起點.且說當時因有許多氣體新經普力司列等發現,醫生們就想試驗氣體對於生理上的作用,好知道那些氣體可以治病.Dr. Beddoes 就在 Bristol 立個 "Pneumatic Institute," 專門做這種試驗.1798年,兌飛不過二十歲,被派管理那裏的試驗室.他就製備各種氣體自己

吸之,有些試驗幾乎送命!但他不久卽發現亞氧化氮的麻醉性,於是有所謂笑氣之名(126頁),兌飛的聲名,也隨着笑氣之名而顯著!他又察知氧化氮,過氧化氮,硝酸,和阿莫尼亞的成分.他在 Pneumatic Institute 的工作,卽他在皇家講學社(The Royal Institution)得他的地位的張本.

現在講皇家講學社的歷史:有一位伯爵諾福 (Count Rumford)在當時倫敦科學界中,頗有勢力,曾聯合同志成立個皇家講學社,以講演科學和藝術上最近發現爲目的.社中設有試驗室和教授席.試驗室中的設備,非常完備,歸教授全權管理,除預備講演時試驗外,並供給教授專門研究之用.教授所限資格很嚴,故從其初到現在,在其中當教授的,全是著名化學家.第一個化學教授是 Dr. Garnet, 第二個就是兌飛.兌飛先當其中的講師,時在1801年,他纔二十二歲,然而他講演所得的成功非常之大.他的同時人說得好:

> "他的第一種講演令人所生的感覺,及其所得熱烈的稱贊,在這個時期幾出乎想像之外.頭等知識階級的人——文學家或科學家,實驗家或理論家——有學問的女士,和時髦的婦人,無老無少,都擁擠,而且急切的擁擠,於講演室中.他的少年,他的單簡,他的天然口才,他的化學知識,他的快活引證和精巧試驗,驚動普遍的注意和無限的贊賞.恭維他的,請他的,送他禮物的,滔滔不絕,從各處都來了;所有聚會都少不掉他;大家似乎都以認

讓他為光榮."

他不久就升為皇家講學社的教授.他常以上午十點鐘或十一點鐘到試驗室,如果沒有耽誤,總到下午三四點纔走.他晚上幾乎一定在外邊吃大餐.吃了以後,還到晚上的聚會(evening party).所以他的晚上時間,總是如此混過.1803他做皇家學會(The Royal Society)的會員.1807—1812做該會書記,及1820年就做該會會長.1812他被封為Knight,1818升為Baronet.他的名譽自然可想而知了.

不但名譽,經濟上他的運氣也好.1813年他的講演錄農業化學大要(The Elements of Agricultural Chemistry),所賣版權的價,就是1000個guineas(等於1050鎊),每次再版時,還有50 guineas.因為他在Dublin兩種講演,人家就送他1170鎊.1817年因為他的保安燈(safety lamp)的發現,礦產主人送他個紀念盤,值2500鎊.

他的名譽和貨財,既然如此,他似乎可以"安富尊榮"了.要知他的名譽和貨財,係用實在工作掙來的,掙來以後,他仍去實在工作!然而他非為要名譽和貨財起見,纔去工作,他的名譽和貨財,無非"實至名歸"和"祿在其中"的結果!原來兌飛以科學為職業,以造福人類為本分,自始至終,兢兢業業的做去.他自己日記中,每有自省自警的格言.以下摘錄的幾條,是他的人生觀,和高尚人格問題,也是古今大學問家所能給我們的大教訓.

(1)"我沒有金錢,沒有權力,沒有貴族的父兄;雖然,如果我生在世間,我相信我將效用於人類和我的朋友之處,不能比生下來就有這些利益的人所效用的少了."(他很早時自記)

(2)"我的實在的和醒時的生存,是在研究科學目的之中."(1803年)

(3)"人當有榮耀(honour)之實,不當有榮耀之名."

(4)"不是榮耀值得有,乃沒有榮耀是可羞."

(5)"值得榮耀而沒有,比有了榮耀而不值得好些."

(6)"我願每年使我成個更好的一個人,用處多些,自私少些,並更致力於人道主義和科學些."(1821年)

(7)"我的惟一目的,是爲人道主義服役;如果我能成功,我心中以能達到目的爲喜,這就是我所受的莫大報酬."

兌飛平生不朽的工作都在十九世紀頭十年做的.最重要者,一個是用電解法分離鹼金屬(1807)和鹼土金屬(1808),一個是承認氯氣是原素而非化合物(1810).他一方面既然勤於工作,一方面又是Society中必不可少的人物,未免忙於酬應,他的身體早就受了影響.1813他不過纔三十五歲(頭一年結的婚),就因病離開英國,到大陸上去休養.可是1820年回國後,他仍舊工作,專門研究火焰,其結果就發明了他的大名鼎鼎的保安燈,不知救了勞動界幾百萬的性命!及至

1826年,他又病了,1827又出洋養病.那知1829正在回國的時候,竟死於瑞士之Geneva,年紀不過五十一歲.

212 電流對於化學反應的應用 —— 大家只知道十九世紀是電氣時代,而不知其是電氣化學時代,只知道1800的前十年是電流發現的時期,而不知1800的後十年是電氣化學盛行的時期和1801年是電流化學應用的開始.原來十九世紀第一年,Nicholson和Carlisle察知若以連於電池(voltaic pile)兩端之兩白金絲,浸入一玻杯水中,則被浸之白金絲上,圍有氣泡.進而察之,則知在正電極收集者是氧氣,在負電極收集者是氫氣,又於十三小時收集之氧氣,計72 grain measures,氫氣計142 grain measures,幾等於水中容量成份的比例率.一個化合物,以前須用熱或另一化學物質方能使之分解,單用電流卽能使之分解者,名爲電解(electrolysis).水是最早的電解例子(1789曾有人用static machine將水分解).電流之力,於是可勝過化學愛力.這還不足希奇,所奇者,爲什麽氫與氧各趨一個電極而發生呢?在什麽地方的水曾被分解呢?如果是在負極的水,氧氣何以跑到正極去了呢?

1803白則里和Hisinger用電流試之於鹽類溶液,其現象乃更特別.因發生於正電極周圍者,氧氣之外,尙有該鹽的酸;發生於負電極周圍者,氫氣之外,尙有該鹽的鹽基.例如電解硫酸鉀時,苛性鉀生於負極,硫酸生於正極,雖用強鹼性的溶液,正極附近不久卽有酸性.

講到兌飛:當他尙未離開(1801) Bristol 時,他已用電池做試驗,一離到了倫敦,有了設備很好的試驗室,他就繼續他的工作,成立個電氣化學的學說.他又自己造成空前大電池(battery),係用12平方英寸的銅片和鋅片24個,6平方寸的片子100個,和4平方寸的片子150個連合而成.電池中放明礬和硝酸溶液.他又發明一種電池,可單用一個金屬和兩個溶液造成.有了強有力的電池,他於是纔能爲所欲爲,竟於1807—1808年之間,發現金屬原素至於六個之多,眞可算發現個空前絕後的大發現呀!

213. 1807 兌飛發現原素鉀和鈉的方法 —— 雖然五十年前(1754)卜拉克博士已說明苛性鹼質與和平鹼質的關係(101頁),而苛性鹼質的實在成分,這時仍全不知道.一般人當鹼質和鹼土質 —— potash, lime, 和 magnesia —— 有原素的性情,不能使之分解.惟賴若西埃則已證明與土質相似的氧化物例如錫石(tinstone),三仙丹(mercuric oxide)等,既可分解爲氧與金屬,他於是就認苛性鹼質也是氧化物.兌飛頗採用賴若西埃的觀念.又據他的電氣化學的學說,似乎無論什麼物質,都可被利害的電流分解.他既有了這種電流,於是想拿苛性鹼質等來試試.

他先用苛性鉀和苛性鈉的飽透水溶液,其試驗結果,與電解淸水一樣,只得氫氧二氣,與他要電解鹼類的目的,似乎毫無影響.雖然,"失敗者成功之母."兌飛從這個結果,認爲水

的存在,足以妨礙鹼的電解.於是他改用乾燥苛性鉀,熔解後通以電流.那知仍無效果,因爲太熱的關係.等到他一直用電流來熔解並電解苛性鉀時 (electricity as the common agent both for fusion and decomposition), 則居然有金屬顆粒現於負極,氧氣現於正極.他的1807年特別紀念講演中,說他的最後成功如下:

"一塊純潔苛性鉀先露在大氣中數分鐘,使表面有(較好)傳電力,然後放於隔電的(insulated)白金盤上,盤連於電池之負極,電池係 4 和 6 的250所成❶,很利害的;使連於正極的白金絲與鹼質上面相接觸,全套器具,都擺在空氣中.

"在這種情形之下,不久卽呈活動的反應,那苛性鉀起首在兩電極處熔解,在上面有劇烈的發泡 (effervescence); 在下面或負極面沒有氣體發生;但見有富於金屬光澤的並看起來恰似水銀的小珠,有些一經生成就燃燒,帶有爆炸和光亮火焰,別的剩下來,不過光澤失掉了,並且後來被生成於其表面的白膜(film)遮蓋."

兌飛於是當1807年十月六號發現一個新金屬,命名爲鉀.幾天之後,他又用相似方法發現一個金屬,命名爲鈉.

214. 1808兌飛發現鎂,鈣,鍶,和鋇——鉀和鈉發現之次

❶ 4 和 6 的 250, 指 250 個金屬片子做成的電池,每片係 4 英寸寬和 6 英寸長.

年,兌飛又用類似方法,想電解 magnesia, lime, strontia 和 baryta, 其初的困難,比分解鉀時更大,然他卒告成功,發現金屬的鎂,鈣,鍶和鋇.他的論文中有一段說:

"令那土質 (the earths) 稍帶潮氣,並與三分之一的紅氧化汞混合,再將混合物放在白金片上,這片上面做有一窩窩好接受水銀,重可五六十 grains. 將全部器物,用一薄層石腦油 (naphtha) 遮蓋起來,以白金片爲正,水銀爲負,與電池爲相當之連接."

如此試驗,先得汞膏(amalgam);將汞膏蒸溜,使大部分的汞去掉,即得鎂,鈣,鍶,或鋇,不過稍不純潔罷了.

215. 兌飛考察鹼金屬和鹼土金屬的性質 —— 兌飛又進而考察其所發現的鹼金屬和鹼土金屬的性質,例如物理性質上的狀態,色澤,傳導性,比重,加熱時的變遷等等;化學性質上的氧化,使水分解,使氧化物還原,與氫,硫,燐,汞化合等等.他的考察甚詳.他所下判斷,與現在普通所知者,大略相同.

216. 鉀和鈉含氫與否的問題 —— 因兌飛這發現的重要,和那些新原素奇異的性格,他的名譽立刻就布滿於全世界.他的工作,激動蓋路賽和戴納也做此等試驗.他們二人不久也取得鉀,而且結果好些(法用苛性鹼質與鐵燒至白熱即得: $4KOH + 3Fe = Fe_3O_4 + 2H_2 + 4K$).惟兌飛認其負極發生之金屬爲原素,這觀念卻無立刻的承認;蓋其實兌飛自己尚且疑惑這些金屬含有氫氣,在蓋路賽和戴納證明苛性鹼質

中有氫之存在後,兌飛格外疑惑.

因鹼金屬與阿莫尼亞有類似的性質,兌飛又找出錏汞膏(ammonium amalgam)分解時,放出 NH_3 和氫氣,故有鹼金屬含氫的觀念.但這錯誤觀念,蓋路賽和戴納曾改正之.他們燃鉀於乾燥氧氣中,找出沒有水之生成,如果鉀中含氫,這氫必仍在過氧化物(peroxide)中,但過氧化物易被炭酸氣分解為炭酸鉀和氧,這兩個產物中都無氫.從年1811起,鉀和鈉纔被當作是金屬原素.

兌飛其初當苛性鹼質是鉀和鈉的氧化物,但據以下反應:

$$(1)\quad 2K + Cl_2 \rightarrow 2KCl$$

$$(2)\quad \underset{1\text{容}}{K_2O + Cl_2} \rightarrow 2KCl + \underset{\frac{1}{2}\text{容}}{\tfrac{1}{2}O_2}$$

$$(3)\quad K_2O_4 + Cl_2 \rightarrow 2KCl + 2O_2$$

$$(4)\quad 2KOH + Cl_2 \rightarrow 2KCl + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O$$

則知其是氫氧化物.

217. 發現鉀後的影響——兌飛既然發現了鉀,並且察知其易與氧化合,其他物質之含氧者,即可用鉀製取.於是1808兌飛,和蓋路賽和戴納,用鉀與無水硼酸合熱之,遂將硼分開.1809蓋路賽和戴納,用鉀與氟化矽(silicon fluoride)反應,製取了原素的矽,1827 Wöhler 又用鉀與氯化鋁反應,取得了原素的鋁(不過 alumina 雖在未能被人分解時,已當是個氧化

物).鉀,鈉,鎂等的用處,從此一天多似一天,令人更忘不了兌飛的偉大發現.

218. 兌飛的電化學說 (Davy's Electro-chemical Theory)——兌飛既從 1800 年起首做電的試驗,他自己的和他人的電解各化合物,又證明電學與化學有密切之關係,於是兌飛將他的電化學說成立起來. Nicholson 和 Carlisle 和他人雖然察知電解水時,兩電極處有酸和鹼發生,然不知如何解釋.兌飛則用許多試驗表明尋常所得的酸總是鹽酸,係從不潔之水常含食鹽得來;尋常所得的鹼,總是從玻璃得來.他於是又表明若用純潔的水,在金器皿中電解,則只得氫氧二氣,並有其當量之比例.

從這種試驗,他就想出個學說:物質之有化學愛力者,必有異電性,正極吸引液中有負電荷 (charge) 之成分,負極反之.電流愈強者,其吸引力和驅逐力亦愈大.例如氧和各酸能被正極吸引,即在正極放出,故有負電性.氫和金屬被吸引於負極,然後放出.他進一層說,化合物的電性是中和的,因其成分有相等的異電,化合時相中和的原故.但電通過化合物時,其成分之異電,各被電流中和,故不復能彼此吸引,故化合物因之分解.

有個實驗的事實,他常作這學說的根據,即互相化合的原素,例如銅和硫,隔電後 (insulated) 用接觸法 (contact) 所得之電異性,加熱則其電位差 (potential difference) 更大.惟

若彼此相化合,則電位差消滅.兌飛以爲化學反應與電位中和,是同時的事.化合前電位差愈大者,化合之愛力亦愈大.一個化合物加上電時,其成分所得之電,與其化合前所有者相同.

兌飛之意,傾向於一個假定,即電的程序和化學愛力有一公共的道理.他的電化學說,有一特別之點,即有化學愛力的物質,其質點只於用接觸法時始有異性電.但據後來的研究,白則里不以此點爲然,將牠廢去.至於其餘的地方,白氏的學說,與兌飛的大路相同,不過繼長增高,將牠格外發達的很多.

219. 白則里的電化學說 —— 白氏的電化學說的概要,發表於1812,但其詳細全部,載在他所著"化學比例的學說上和電的化學反應上的論文" (Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität).這論文第一次出版於 1814, 用瑞士文,又於1819 用法文,1820 用德文出版.這學說根據事實,牠的範圍包括全部無機化學,在化學界有很大影響.

白則里的學說,有一根本上的假定:即原素的原子自己是電的.所以原子的重要性質在有一種電極 (polarity),而且每一質點各有兩極,其電量往往不同,或優勝於正電,或優勝於負電.所以原素可分爲正負兩種,正者當電解時,在電池之負極析出,負者則在正極.依同理,白氏假定化合物也有正負

兩種,雖化合物中的成分的異電,當化合時已互相中和,然有時不能恰好抵消.故一化合物仍可偏於正電或負電.故化合物與化合物,仍可彼此再相化合(221節).又因愛力視溫度而異,故電性也是熱的函數.

據白氏則二原素或二化合物,或一原素與一化合物之化合,由於異極質點之相吸引,其結果是異電之中和.但如果原來物質中正電占優勝,則所生成之化合物,電性爲正(electropositive),反之則爲負.如原來之異電恰好中和,則產物爲中立性.白氏因各原素中氧最有負電性,故拿氧爲標準,以測定其餘原素的電性的正負.凡與氧能生鹽基性氧化物的原素(雖然只其最低氧化物是鹽基性),其電性都作爲正.凡原素的氧化物是酸性者,其電性都作爲負.用這個原理,他將原素列成一排,以氧爲首,其次是別的非金屬,再次是金屬,最後一端是鉀,氫氣則介乎非金屬和金屬中間.這種排列,實即電位系(potential series)的一個式子,不過是從化學上得來的.所以白氏嘗說一個原素對於某某原素是正電性,對於其他原素,可變爲負電性.例如硫對氧是正電性,對於氫或金屬,則是負電性.惟白氏當氧氣是絕對負性的原素,因其異於任何其他原素,從來沒有正電的性質.

據以上所述,則知白氏的電化學說,實以一個臆說爲起點.這臆說即電性是原子的一個性質.然他將這臆說發達起來,居然全部無機化學,都可拿牠來說明,無怪當1820年還學

說是普遍的被人承認了.白則里雖不是這學說的發起人,而其詳細統系,都出自白氏一手,他也就從這學說享有相當的名譽.

220.白則里對於電解的解釋 —— 利用以上學說,當時許多現象,都有圓滿的解釋.關於鹽類的電解,白氏說電流不過使鹽之成分分開,使各得其本來的電性,因之其成分各依其電性而歸於兩極.又據白氏酸質只加增水的傳電性,而不被電分解,水則被電分解為氫與氧.但鹽類如硫酸鉀,則被電分解為氧化鉀和硫酸(即今之無水硫酸),二者各與水化合,放出氫和氧者,完全是因為同時水被分離之故(參閱223節).

221.白則里的兩性系統(Dualistic System) —— 先是賴若西埃所著 Traité Élémentaire 書中,包括的大約有九百個物質,就中除原素外,不過三十個不能類別為酸,鹽基,或鹽,而其餘的都可以賴氏的概念,以為鹽是酸和鹽基的相加產物(這與他的先生 Rouelle 的觀念相同);酸是氧和非金屬,鹽基是氧和金屬,相加的產物.可見物質都是一對一對的化合,暗中含有兩性統系.不過當時許多鹽基,尚未證明是氧化物,所以賴氏未將這個統系立出來.及兌飛發現了鹼金屬和其鹽基的品性時,除酸中的鹽酸和基中的阿莫尼亞仍是費解外,兩性統系幾乎可以通同適用.

既然鹽基中,猶之酸中,都含有氧,而賴氏竟以氧為酸之

原素,不以爲鹼之原素者,因當時許多鹽基的品性尚未發現的原故.現在則知氧爲酸素之說,不能成立,有二個原因.一則鹽酸,氰酸等中無氧,二則許多鹼質如 K_2O, CaO 等,猶之 SO_3 P_2O_5 等皆含有氧.

至於白則里的兩性統系,則係以其電氣化學的學說爲基礎.照這學說,每一化合物,必是電性相異的兩部分所成.若電性不異,卽不能有化合物之生成.又一化合物之組成可由其正負成分定之.白氏乃用氧之化合物——酸,鹽基,和鹽——成立其兩性統系.凡與氧化合之原素,如鹽基性氧化物中之金屬,和酸中之類似金屬(metalloids),其電性都是正的.例如

$$\overset{+\ -}{K_2O},\quad \overset{+\ -}{ZnO},\quad \overset{+\ -}{Al_2O_3},\quad \underset{硫酸}{\overset{+\ -}{SO_3}},\quad \underset{炭酸}{\overset{+\ -}{CO_2}},\quad \underset{燐酸}{\overset{+\ -}{P_2O_5}}$$

這些化合物中,前三者有鹼性,嘗優勝於正電;後三者有酸性,嘗優勝於負電;故能再相化合成鹽.例如

$$\overset{+}{K_2O}\cdot\overset{-}{SO_3}\quad \overset{+}{ZnO}\cdot\overset{-}{CO_2}\quad \overset{+}{Al_2O_3}\cdot\overset{-}{3SO_3}$$

但這些鹽仍非恰好中和,$K_2O\cdot SO_3$ 以正電勝,$Al_2O_3\cdot 3SO_3$ 以負電勝,故能彼此化合成雙鹽.

又據白氏之觀念,水之電性,在含水酸中則爲正,在金屬氫氧化物中則爲負,不過都是很弱的.例如

$$\overset{+}{H_2O}\cdot\overset{-}{SO_3}\qquad\overset{+}{CaO}\cdot\overset{-}{H_2O}$$

然則兩性學說,驟然觀之,似乎到處適用,而不知牠有三大缺點.第一,對於三原子的(ternary)化合物,兩性學說不能適用.第二,照兩性學說,鹽中之兩個氧化物,仍是繼續的獨立存在,例如硫酸鉛中氧的四分之一,仍可當作與鉛化合,其餘的四分之三,則當作與硫化合.第三,有機化合物非常複雜,請問如何能將每一分子分為正負兩部份呢?這都是兩性學說不能存在的地方.

222. 酸的學說和氯,碘,氟是否原素的問題——賴若西埃以氧為酸素的觀念,誠然錯誤,惟其錯誤本有兩種原因:(1)與酸質相反的鹽基中,固然也含有氧,然當時鹽基的化學品性,尚未發現.(2)不含氧的酸如鹽酸,氰酸等,尚未發現.當十九世紀頭十年之末,賴氏的觀念,已覺搖動;到了1810—1820年中間,大多數化學家,都不用這個學說.惟白則里不但篤信那觀念,並且於1815年做有100頁長的論文,替賴若西埃辯護,好像一味守舊的樣子,要知白則里不過是不肯苟同,不輕易改變原理而已,等到時機成熟,他何嘗不折服於真理!

原來鉀和鈉等的分離,和氯為原素的發現兩件事,能使酸的學說上有根本的革命.不過其初雖兌飛自己,尚疑鉀和鈉中含氫,蓋路賽和戴納方證明其非,所以必須等到1811以後,大家纔漸漸的承認鉀和鈉是金屬原素.明白了鉀和鈉的

品性,然後氯的品性,纔能解決.氯既是個原素,氯化氫方不含氧.其初蓋路賽和戴納尚不相信氯是原素,等到蓋路賽自已做完他的碘之研究和精化物的研究,法國化學家纔一齊贊同兌飛;碘和氟和氯,這時纔都當是原素.

這時白則里心尚不服;所以有1815年的辯護論文.但不久他卻承認硫化氫和碲化氫(telluretted hydrogen)是氫的酸質,即將酸必含氧的意見取消;1820年又承認蓋路賽和杜朗的調停,分酸爲二種,一種是氧酸,一種是氫酸.白氏對於這個區別,本不高興,然藉此可以保全他的兩性統系,氧鹽仍含酸和鹽基兩部分,成鹽素的鹽(haloid salts)則含金屬和成鹽素(halogen)兩部分.

這時白氏仍然信氯,碘,氟中有氧之存在.雖當蓋路賽的著名研究證明精化物中無氧之後,白氏尚堅持他的意見,等到白氏自己研究鐵精化物和硫精化物的結果,與酸中無氧的學說相合,他纔決定將氯和碘放在原素之列.差不多與此同時(1820),他將氮中或阿莫尼亞中含氧的觀念取消;但直到1815他纔將所有酸皆含氧的舊觀念,完全丟掉,而當氟與氯與碘同是成鹽的原素.

223. 酸的學說和電解現象的解釋 —— 在白則里丟開氧酸學說的前幾年,兌飛和杜朗各有一種研究,可算是氫酸學說的起點.兌飛察知無水碘酸(iodic anhydride)毫無酸性,與水化合後始有之.他的判斷,是在這個化合物中,酸的要素

是氫不是氧.依同理,兌飛認氫爲各酸之要素.又含水的酸(hydrated acids)和鹽,乃水或金屬氧化物與無水酸(acid anhydride)所成;這個假定,他認爲無證據且無必要.杜朗研究草酸和草酸鹽之後,也有相似的判斷.他當草酸是氫和炭酸所成,其鹽是金屬和炭酸所成.

8. 白則里對於這種解釋的批評,雖非常和平,然仍主張其兩性學說.他的重要理由,是以爲照兩性學說,酸的成分可立刻取得,照氫的學說,往往不能取得酸基(radical).

當時白則里的電化學說既然盛行,兌飛和杜朗的觀念,一時尙無信用,等到1820—1830年間,這觀念有了新理論爲之後援,始漸漸被人承認.這個理論,乃1840年Daniell對於電解的解釋.例如微含有酸的水,熔過的氯化鉛,或硫酸鉀的溶液,經電流通過後,在負極放出的氫,鉛,或氫氧化鉀的重量,與其當量有比例.這與法拉第的電解定律(225節)相符.不過在硫酸鉀之例中,除一當量的鹽基外,尙有一當量的氫氣放出.據兩性學說,硫酸鉀是氫氧化鉀和硫酸各一當量所成,則在負極只應得氫氧化鉀,不應當再有氫氣.這個困難,Daniell採用兌飛和杜朗的觀念——假定硫酸鉀中正電部分是鉀,負電部分是SO_4——即可解決.因如此則金屬鉀首先在負極析出時,與水化合,即生一當量的氫氧化鉀和一當量之氫氣.Daniell的解釋,即現在我們所用者,與白氏的大不相同.看以下並列的方程式,自然明白.

Daniell	Berzelius
$K_2SO_4 = 2K + SO_4$	$KO \cdot SO_3 = KO + SO_3$
$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$	$KO + HO = KO \cdot HO$
$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + \frac{1}{2} O_2$	$SO_3 + HO = HO \cdot SO_3$

由觀察鹽類所得的解釋,自然推到酸的組成上去,謂酸中一部分是氫,又一部分是一個原素或基,或含氧或不含氧

224. 法拉第的傳略 (Faraday, 1791—1867) —— 法拉第名 Michael, 1791 年九月二十二日生於 Surrey. 他父親是個鐵匠. 因為他父親常常有病,不能做工,家境非常貧寒. 1801 年他家靠公家救濟;那時法拉第剛纔十歲,每星期只領到一個麵包! 但是他的父母還供給他上學,使他稍習讀本,寫字,和算術的功課.可是十二歲時,他就在街上替人賣報;十三歲時,就跟釘書的 (bookbinder) 學徒.不料他既然聰明,又非常好學,科學尤其注意;他居然一面釘書,一面念書,如此過了八年之久! 1812 他東家有個主顧,知他喜歡科學,就帶他到皇家講學社(The Royal Institution) 去聽兌飛的四個講演.這是他遇着兌飛的第一次,也是兌飛發現法拉第的來歷.有人說兌飛一生最大的發現,一不是他的保安燈;二不是鹼金屬和鹼土金屬,三不是氯的原素品性,而是發現法拉第這個人!本來一,二,三都是兌飛的大發現,不過他能賞識一個釘書的工人,忽然用為助手,彷彿預料其為將來的大科學家樣子,那工人固然矯矯不羣,那賞識他的,總算獨具隻眼!欲知詳細,請看法拉第後來從

皇家講學社給巴黎博士(J. A. Paris, 乃給兌飛作傳的人)的一封信.

"巴黎先生,

"你要我將我怎樣初次介紹於兌飛公(Sir H. Davy)的事實告訴你,我很樂意爲之,因爲那事情很可證明他的好心.

"當我是釘書者的徒弟時,我很喜歡試驗,而不高興做生意.適有一位皇家講學社的會員帶我到 Albemarle Street, 去聽兌飛的最後幾個講演,我將他的講演筆記下來,後來又格外清楚的用四開紙本抄出.

"我想做生意是個自私自利而有罪孽的事,極願逃出商界而入於科學界,因據我的想像,科學能使人高尚而可親.

"科學既引我入勝,最後我就不揣冒味,直捷了當的走了一步,既自寄信給兌飛,說明我的志願,並希望如果遇有機會他有助我之意;同時我將他講演時我所記的筆記送去.

"他的回信對於我的信中各點,都有答復.我將原件寄給你看,請你注意保存之,並仍賜還.因爲我怎樣寶貴這原件,你可想像而知的.

"你可察知這是1812年末尾的事情.1813年之初,他要見我,告訴我皇家講學社試驗室中,有個助手的位置,

那時恰好缺人.

"他旣如此告訴我,使我對於科學的服役,可以如願以償,同時卻勸我不要將我一向所有的前途丟掉.他說科學是個刻苦的主婦,對於盡力給他服役的人,在經濟的觀點上,報酬很少.他聽我說科學家的道德高尚,他稍微笑笑,說讓我受數年經驗,好知道我不錯.

"最後經他的出力,我於1813年三月初間,入了皇家講學社充試驗室的助手.當年十月初,我隨他出洋,做他的試驗上和筆墨上的助手.我於1815年同他回國,重新在皇家講學社做事,並且直到現在,你所知道的.

1829年12月23日法拉第謹啓."

且說當法拉第做兌飛的助手時,其初薪水是25先令一星期,並有樓上兩間屋子給他用.其實他不過受過小學教育,尙無科學上切實的訓練;依他當時的身價,恐怕還不値這個位置呢!要知那時兌飛正做極易爆炸的物質,三氯化氮(NCl_3),的試驗,他居然用法拉第爲助手,那末法拉第的才具,也就可見一斑.自此以後,他與皇家講學社發生關係,凡五十四年.1825他繼兌飛的任,做那裏試驗室的主任,1828升爲教授,1833爲Fullerian Professor of Chemistry.1823年他發現氯氣可變爲液體(後來他才知道1805和1806已有人發現過);1825他發現輪質和butylene;1831他發現電磁和電感的道理,又製造第一個發電機(dynamo),他的名著"電學中試驗的研

究"(Experimental Researches in Electricity)也在那年初次出版.1833他規定他的電解定律.1846他發現極光之磁旋(magnetic rotation of polarized light).他在物理——尤其是電學——史上的供獻,比在化學史上的更大;因不在本書範圍以內,故不贅述.我們可以注意,電量的單位叫做 farad 者,即所以紀念這位電學大家的意思.又法拉第的輪質之發現(見第二十四章染料篇),於今(本書出版時)恰好百年,各國化學家和化學工業家正在倫敦開他的紀念大會呢!

1841年他還不過五十歲,就因爲腦筋衰弱,不得不停止他的科學研究,嗣後遂將他的職務漸漸一個一個的辭去.到了七十歲後,他乃完全告老休養,常住在皇后賜他的住宅,在 Hampton Court. 1867年八月二十五日他正安安靜靜的坐在書房時,竟"羽化而登仙!"享年七十六歲.照他的遺囑,出殯時毫不舖張,葬於 Highgate Cemetery, 並用最平常的墓碑.

法拉第始終持己簡樸,待人和藹,他的 niece 嘗說他遇見送報的小孩時,往往提起他自己窮時的職業;有一次他說,"我永覺著有憐愛這小孩的意思,因爲我自己嘗送過報."那知後來歐美各學會贈他的榮耀銜名共有九十四個,各國帝王對於他也優禮有加.但是他嘗告訴朋友道:"我不能說我不寶重這些榮耀,並且我承認其很有價值,不過我卻從來不曾爲求這些榮耀而工作."他又嘗說只有一個 F. R. S. 的銜名,是他要得而果然得到的,其餘都是人家情願贈他的!

225. 1833—34 法拉第的電解定律 —— 1832 年法拉第察知物質不傳電者不能電解,但是能傳電者不必都能電解.1834 他證明物質電解之重量,第一,在乎電之數量 (quantity) 不在乎其強度(intensity);第二,與其當量有比例.從這兩個事實,他成立兩個定律.

第一定律:電流的化學作用,與通過的絕對電量有正比例.

第二定律:(伊洪的)電化當量 (the electrochemical equivalent (of the ions)),與其尋常化學當量相同.

這兩個定律在他的1834年論文中發表,題目是"電學中試驗的研究." 在這論文中,他詳細的下 electrolyte, electrode, anode, cathode, ion, anion, cation 等名詞的定義.

電流的電化作用,可從發生氣體之數量,或析出金屬之數量定之.倘無妨礙的副反應 (secondary reaction),則通過相同之電量,必有相同的物質之數量分解出來;而與電流之力量或強度(strength or intensity),電位差之高低,電極之大小,通電的時間,溶液的濃度,溶解物之性質或多寡,或溫度之高下,都無關係.這是第一定律的意義.根據這個定律,法拉第遂利用所謂水的電解量管 (water electrometer),特別製造銀的或銅的電解量管,即利用析出之銀或銅的重,以計算電流之量.

想證明第二定律,可用同一電流通過幾個電池,中盛溶液,例如稀硫酸,硝酸銀,氯化第一銅,硫酸第二銅,氯化金,氯化

第二錫等,歷若干時間後,在電極收集各物質,計其重量,則有以下之比例.上兩行表示電化的當量,末一行則係化學的當量,即原子重÷原子價.兩種方法所得的當量,是很相同的.

	H_2SO_4		$AgNO_3$	$CuCl$	$CuSO_4$	$AuCl_3$	$SnCl_4$
	負極 氫	正極 氧	銀	銅	銅	金	錫
所得重量	0.0257	0.2126	2.8370	1.6000	0.8440	1.7479	0.7554
如H=1	1	8	108	63.5	31.8	65.7	29.8
化學當量$=\frac{原子量}{原子價}$	$\frac{1.01}{1}$	$\frac{16}{2}$	$\frac{107.9}{1}$	$\frac{63.6}{1}$	$\frac{63.6}{2}$	$\frac{197.2}{3}$	$\frac{110}{4}$

226. 法拉第電化當量之影響 —— 法拉第從他的二定律,相信化學的愛力,與電學的吸引,完全相同.因當日原子量與當量或化合量,無一定的區別,法拉第也認這些名詞爲同義歧字(synonymous),並相信用電化的當量,是原子量最好的標準.他以爲只含有一正原子和一負原子的鹽,能被電流分解.所以他當氫和氧的原子量是 1 和 8,水的程式是 HO.但這與白則里的數值不符;因白氏用蓋路賽的氣體容量定律,故當氫與氧是 1 和 16,當水是 H_2O.法拉第的炭,鈣,和其他原素的原子量,也是白氏的一半.不過對於成鹽元素(halogens)的原子量,二人都是一樣.因爲這個原故,法拉第的當量,在大陸上不能通行.而在英國,當量之說,鄔列斯敦早已提議,法拉第的定律的結果,又與之相同;所以自此以後,大家更相信當量.科學上偏因這種相信,未免稍受惡影響,不過這完全不是法拉第之過.

第十五章　1865年以前的有機化學[1]

227. 百年前有機化合物的分析和程式——有機化學,比無機化學尤其幼稚——百年以前尚未單獨的成立.在實習一方面,那時所有的知識,只是定性的而非定量的.雖有賴若西埃1789年對於葡萄酒之發酵的分析,其結果能將物質不滅的定律首先成立起來;又有蓋路賽和戴納1810年對於糖,膠,澱粉,橡樹等的分析,其結果能證明其中氫與氧的比例,於是我們有炭水化物(carbohydrates)一名詞;又有 de Saussure 1814 年對於醇(酒精)和醚(以脫)的分析,其結果也大致不差;然而因為生命力(vital force)的觀念尚未打破,大家總覺得有機物體與無機的不同,不必依原子學說的定律.況原子量的測定,尚無完善的標準,有機化合物,自無任何一種合理的程式(formulæ).讀者試思化學——尤其特別者有機化學——中,如果廢了程式,我們想下手研究,如何困難,如何事倍功半.1815年,白則里要試驗無機化學所用的化合定律對於有機的適用程度,就分析了九個有機酸質,四個炭水化物.這本不足希奇,不過白氏所以異於他人者,在乎他能運用原子學說,表示其分析結果.於是少數有機化合物纔有第一次的程式.若將他的程式,與近世實驗的比較,除兩三個不計外,大概都還不錯.他算無水酸質的程式的方法,每用其鉛鹽的程

[1] 參觀曾昭掄"有機化學百年進步概況",科學 13, 1593-1677,(1929)等.

式減去氧化鉛的程式,或用酸的程式減去水的程式.例如

自氏的程式		近世實驗的(empirical)程式
Citric acid	CHO	$C_6H_8O_7-H_2O=C_6H_6O_6=[CHO]_6$
Oxalic acid	$C_{12}HO_{18}$	$C_2H_2O_4-H_2O=C_2O_3$
Tartaric acid	$C_4H_5O_5$	$C_4H_6O_6-H_2O=C_4H_4O_5$
Succinic acid	$C_4H_4O_3$	$C_4H_6O_4-H_2O=C_4H_4O_3$
Acetic acid	$C_4H_6O_3$	$2C_2H_4O_2-H_2O=C_4H_6O_3$
Cane sugar	$C_{12}H_{20}O_{10}$	$C_{12}H_{22}O_{11}-H_2O=C_{12}H_{20}O_{10}$
Milk-sugar	CH_2O	$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O=[CH_2O]_{12}$
Starch	$C_7H_{13}O_6$	$C_6H_{10}O_5$

228. 1828 孚勒底尿素的合成 (Wöhler's Synthesis of Urea)——現在我們習化學的,知道成千成萬的有機物體都可用合成方法在試驗室中製造,因此往往不能想像差不多一百年前尿素❶合成在化學上有怎樣的影響.要知當時的一般觀念,不但認動物和植物爲有機物體,礦物爲無機物體,并且相信有機物體的生成端賴天然造化之力,即所謂生命力的作用,人力斷乎無能爲役,換言之,無機物體必不能用化學手續使變爲有機物體.

1828年孚勒(262節)用氯化錏的水溶液與錆酸銀混合後,將所生氯化銀的沈澱濾出,再將濾液蒸發,希望得錆酸錏.那知剩下來的不是錆酸錏而是尿素.其反應可分爲二方程

❶作者以前叫 urea 爲溺素;現在從俗改叫尿素.

式表示如下:

$$NH_4Cl + AgCNO = NH_4 \cdot NCO + AgCl$$

$$NH_4 \cdot NCO = CO(NH_2)_2$$

(異性)蜻酸錏　　尿素

原來蜻酸錏或氯化錏和蜻酸銀乃純粹無機物體,尿素乃天然有機物體.然而試驗時那蜻酸錏已因分子內部排列之變換,變成尿素了!當日孚勒給白則里的信中說:"奉告我能不用動物(人或犬)之腎取尿素."可見尿素——第一個人造的有機物體——的合成,實在是個破天荒的發現,能將生命力之信仰打破,能爲有機化學開一個新紀元.所以大家公認1828是有機化學宣布成立的年分.

229. 基的學說的起原——賴若西埃從做有機化學的分析,卽承認有機物質爲炭和氫的化合物,有時並含有氮,燐等.及他發現氧的學說後,無論有機物體或無機物體,凡含氧者,他都當作氧化物.他說無機物體含氧者,皆簡單基(simple radical)卽原素的氧化物;有機的皆複雜基(compound radical)的氧化物.此複雜基者,至少含有炭和氫二原素.白則里採用此說,1817年曾於他所著書中,說植物中常含有炭和氫的基,動物中常含有炭,氫,和氮的基.此處所謂基者,完全係理想的,並無固定的式子;因當日對於炭氫基中含有幾炭,幾氫等等,完全不知的原故.但是基的學說所以能成立得穩穩當當者,可說有四根柱子將牠撐起來的.

原來那四柱不是別的,乃是重要的四基,(1)錏基,(2)猜基,(3)安息酸基(benzoyl),(4)砒臭基(cacodyl);牠們各有固定的式子.

名詞錏係1808年兌飛給的,安倍(Ampère)於1816,白則里於1823,始先後確認錏爲一基.1815蓋路賽認猜爲一基.這四個基中,錏基多用於無機化學,猜基則有機和無機中都用,其餘二基完全是有機化學中的.以下只講後頭兩個.

230. 1832 孚勒和李必虛的安息酸基(Benzoyl Radical of Wöhler and Liebig)——現在的輪醛質(benzaldehyde),一名苦杏仁油,可從苦杏仁水化得之.孚勒和李必虛(261節)用苦杏仁油爲起點,經簡單反應後,取出許多化合物,個個都含有一基,叫作安息酸基 C_7H_5O,或寫作 C_6H_5CO—更好.例如

$C_7H_5O—H$	oil of bitter almonds;
$C_7H_5O—NH_2$	benzamide;
$C_7H_5O—OH$	benzoic acid;
$C_7H_5O—OC_2H_5$	ethyl benzoate;
$C_7H_5O—Cl$	benzoyl chloride;
$C_{14}H_{12}O_2$	benzoin.

實際上孚勒和李必虛將這基的式子二倍之,寫benzoyl爲 $C_{14}H_{10}O_2$, benzoyl chloride 爲 $C_{14}H_{10}O_2—Cl_2$,餘類推.

這個發現,白則里其初非常歡迎.他提議給這基一個符號Bz,以表示其有原素的作用.他又叫這基爲proin,取自

天起首之義,或orthrin,取黎明之義.因爲這個時候,正是有機化學黑暗時代,忽然找出許多物體,能變來變去,而其中所含三個原素的基始終不變,這發現豈非有機化學前途上的一線光明嗎!

231. 1837—43 本生對於砒臭基的研究 (Bunsen's Research on Cacodyl) ——有位 Cadet 嘗用亞砒酸和醋酸鉀蒸溜,得了一種奇臭極毒且能自燃的液體,名爲"Cadet 的發烟液體."這是1760年間的事.過了七十多年,本生纔證明這液體是一個基 AsC_2H_6 (後來改爲 $-As(CH_3)_2$) 的氧化物,這基有金屬的作用.

$$As_2O_3 + 4CH_3 \cdot COOK = O<\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix} + 2K_2CO_3 + 2CO_2$$

cacodyl oxide

這氧化物與氧化鈉相似,若加鹽酸蒸溜,則得一種氯化物.

$$\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}>O + 2HCl = 2NaCl + H_2O$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}>O + 2HCl = 2(CH_3)_2AsCl + H_2O$$

cacodyl chloride

將此氯化物在 CO_2 中用鋅處理,則得 cacodyl 自己,或叫作 dicacodyl 更覺適當.

$$\begin{matrix}As(CH_3)_2-Cl\\As(CH_3)_2-Cl\end{matrix} + Zn = \begin{matrix}As(CH_3)_2\\|\\As(CH_3)_2\end{matrix} + ZnCl_2$$

cacodyl

砒臭基有一價金屬原素的性質,能生成各種化合物.例如

砒臭基氧化物 $[As(CH_3)_2]_2O$

砒臭基硫化物 $[As(CH_3)_2]_2S$

砒臭基氯化物 $[As(CH_3)_2]_2Cl_2$

砒臭基錆化物 $[As(CH_3)_2]_2(CN)_2$

232. 基的定義 —— 當基的研究逐漸進步之後,大家纔知道一個基像個原素,或有一個金屬的作用,或有氧或氯的作用,又或基中雖含有氧,而其作用仍像金屬.所謂真正基者,1838年李必虛所下定義如下:

"(1)基是一系化合物中不變的組合;(2)基可被別的簡單物體置換,(3)基與簡單物體化合後,此簡單物體可被當量的其他簡單物體代替.這三個情形,必有二個適合,然後可叫作基."

這話雖然是對於特基說的,在他基亦可適用.照這定義,基中的原素互相結合之力,必較與其化合物中別的原素相結合之力大些.但是一個化合物中組成一基的究竟是那幾個原素,每一原素的原子究竟是多少,有時都很難決定.醇,醚,和其相關的化合物,乃其最著之例.

233. 1827杜瑪和卜萊的Etherin學說 (Etherin Theory of Dumas and Boullay) —— 1815年蓋路賽曾測定醇(酒精)和醚(以脫)的蒸氣密度,以證明其成分.

化合物	近世的程式	杜瑪卜萊的程式 $\begin{pmatrix}H=1\\C=12\\O=16\end{pmatrix}$	白則里的程式 $\begin{pmatrix}H=1\\C=12\\O=16\end{pmatrix}$	阿莫尼亞和其化合物	杜瑪卜萊的程式 $\begin{pmatrix}H=1\\C=12\\O=16\end{pmatrix}$
Olefiant gas	C_2H_4	C_2H_4	C_4H_8	Ammonia	NH_3
alcohol	C_2H_5OH	$2C_2H_4+2H_2O$	$C_4H_8+2H_2O$	Am. hydroxide	NH_3+H_2O
Ether	$(C_2H_5)_2O$	$2C_2H_4+H_2O$	$C_4H_8+H_2O$	Am. oxide	$2NH_3+H_2O$
Hydrochloric ether	C_2H_5Cl	C_2H_4+HCl	C_4H_8+2HCl	Am. chloride	NH_3+HCl
Sulphovinic acid	$(C_2H_5)HSO_4$	$2C_2H_4+2SO_3+2H_2O$	$C_4H_8+S_2O_6+2H_2O$	Am. bisulphate	$NH_3+SO_3+H_2O$
Acetic ether	$CH_3{\cdot}COOC_2H_5$	$2C_2H_4+C_4H_6O_3+H_2O$	$C_4H_8+C_4H_6O_3+H_2O$	Am. acetate	$2NH_3+C_4H_6O_3+H_2O$
Oxalic ether	$\begin{matrix}COOC_2H_5\\ \vert \\COOC_2H_5\end{matrix}$	$2C_2H_4+C_2O_3+H_2O$	$C_4H_8+C_2O_3+H_2O$	Am. oxalate	$2NH_3+C_2O_3+H_2O$

杜瑪和卜萊又說成油氣恰似鹼質,有阿莫尼亞的作用;甚至說假如成油氣溶解於水,則能使紅試紙變藍.這話固然可笑,然也持之有故.我們因醇中含氫氧基,可當牠性情似鹼,與酸質化合成有機鹽和水.但據杜瑪和卜萊之意,醇與酸反應時,醇中先去掉水分,變爲成油氣,這成油氣再與酸化合成有機鹽.所以他們當成油氣似阿莫尼亞,並舉許多例子來兩兩比較,如上表.

醇＝成油氣＋水汽

1容　1容　1容

醚＝成油氣＋水汽

1容　2容　1容

又現在我們知道(當時多少也已知道)硫酸與少量醇反應,則得成油氣(olefiant gas),與多量醇反應,則得醚.兩種反應的副產物,都是硫酸和水,好像硫酸只是用來吸收水分一樣.還有一個事實,當日也已知道,即醇與有機酸或無機酸化合,生成"compound ethers"即有機鹽(esters).然則醇和醚不是直接的,有機鹽不是間接的,與成油氣有了關係嗎!

1827杜瑪和卜萊從以上觀察和事實,想到這種關係;以爲醇是成油氣和水,醚是成油氣和較少的水,有機鹽是成油氣和酸質或成油氣和 anhydride 和水.總而言之,牠們都是成油氣的相加產物.這可用上表第三和第四豎行表示之.因成油氣又叫做 ethylene,故白則里提議這學說叫做 Etherin 或 Aetherin 學說.

此說本有許多人贊成,惟白則里雖歡迎其統系,而對於其成油氣的基,其初頗持懷疑態度.及1832安息酸基發現,他始相信成油氣是醇等化合物中的眞正一個基,於是提議叫這基爲 Etherin.但不久他就以種種理由反對之.

234.1834 李必希底 Ethyl 基的學說——白則里自1833年,即起首堅持賴若西埃的成見,以爲凡含有氧的物質,不論

有機的或無機的,都是氧化物.所謂基者,乃與此氧相連之組合.因 Etherin 學說不能表示此點,故反對之;故改醇的成分爲 $(C_2H_6)O$,改醚的成分爲 $(C_4H_{10})O$.白氏所以當醇和醚中有不同之基 C_2H_6 和 C_4H_{10} 者,也有種種理由.就中的一個,是說醇和醚的性質之不同,不在其中水分之多寡,而在其組成的各異.他當醚是個氧化物,好像氧化鈣;當有機鹽爲醚和無水酸相合而成,例如 ethyl acetate 可當作是 $C_4H_{10}O + C_4H_6O_3$,好像醋酸鈣是 $CaO + C_4H_6O_3$.

李必虛因白氏以上的式子,將醚和醇的關係,幾乎完全取消,故二人意見稍有出入.李氏說醇,醚,和有機鹽,皆含有同一的基 ethyl C_4H_{10}.

Alcohol	$C_4H_{10}O + H_2O$
Ether	$C_4H_{10}O$
Hydrochloric ether (ethyl chloride)	$C_4H_{10}Cl_2$
Acetic ether	$C_4H_{10}O + C_4H_6O_3$

然則白氏的和李氏的觀點之不同,雖只在乎醇之組成;然據李氏則不但醇和醚有相同之基,而且醚爲氧化物,醇則爲 ethyl 的水化物(hydrate).據白氏則醇和醚中基雖不同,然而都是氧化物,可見李氏之說不錯,而白氏錯了.在又一方面,醇和醚的分子量,白氏所給的都不錯,而李氏的錯了❶.至於

❶按醇的蒸氣本來較醚的蒸氣輕些,今李氏既當醇是醚的化合物,可見他不知用蒸氣密度測定分子量.

阿莫尼亞的化合物與ethyl基的化合物,可兩兩並列而比較之.故阿莫尼亞在化合物中成 NH_4 基之說,自1816年 Ampère 首倡,到了現在始漸受一般的承認.

235. 1839 李必虛的 Acetyl 基——李必虛反對杜瑪的 etherin 學說,杜瑪反對李必虛的 ethyl 學說,他們有很久的爭辯.直到1837,杜氏自棄其 etherin 學說,二人始聯合起來,共做有機化合物中基的學說的研究.1839 李必虛又從 ethyl 基的觀念,一變而為 acetyl 基的觀念,其原因如下:

Regnault 嘗用苛性鉀處理 ethylene chloride,

$$\begin{matrix} CH_2\cdot Cl \\ | \\ CH_2\cdot Cl \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} C\cdot HCl \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + KCl + H_2O$$

所得的 chloethylene, 本是 C_2H_3Cl, 但寫作 $C_4H_6Cl_2$; 其中氫的原子,不夠成一個 etherin 基或 ethyl 基.於是李必虛當其中的 C_4H_6 是一個基,叫牠為 acetyl ❶.有了這個基,則 etherin 和 ethyl 兩基的爭辯,可以化為烏有;因二基都可當是 acetyl 基的氫化物的原故.不但如此, aldehyde, chloral, 和 acetic acid 也都可作為從acetyl 基所生的氧化物.李必虛又拿 acetyl 基比 amide,拿 ethylene 和 etherin 分別比ammonia 和 ammonium. 這都不必多講.

要知所謂基者,其初當作可以單獨存在的東西,故大家

---

❶ 本節所謂的 acetyl 基,是 C_4H_6, 或作 C_2H_3, 與現在用這名詞指 CH_3CO— 者不同,讀者須辨別清楚.

煞費苦心,想將牠們從化合物中分離出來.cyanogen, ethylene, cacodyl 都似合乎這個觀念.自有 acetyl 基,而後所謂基者,漸漸變有近世的意義.不過 acetyl 基的成立,只帶有調和的色彩,而永不曾取 etherin 和 ethyl 兩基而代之,其結果是這兩個基,一在法國,一在德國,繼續通用.

236. 複雜基的化學——到了1840——李必盧的 acetyl 基成立之次年——有機化學第一幕,可算演完.這幕中的發現,雖也五花八門,然實以複雜基為代表.除 benzoyl, cacodyl, ethyl, acetyl 外,尚有 cinnamyl (1834), salicyl (1838), methyl, formyl, cetyl, amyl, glyceryl 等基,均詳載1840李必盧的著作中.此等基或可游離分出,或不可以,但須假定其存在,以解釋各種化合.故照李必盧的定義,"有機化學乃複雜基的化學."

237. 1831—35 杜瑪的代替定律 (Dumas's Law of Substitution)——當1840年前,老基的學理 (old radical theory) 尚未告終,老狀式的學理 (old type theory) 尚未成立之時,想找一種承前啓後的道理,而有鐵板銅琶的基礎者,當推杜瑪的代替定律.Hofmann 嘗述杜瑪發現這定律的故事,大概如下.

當法王查爾斯第十在位時,有一天晚上,在 Tuilleries 地方開個宴會.到會的都是皇族貴冑.不消說了.他們杯酒之間,銀燭高燒,好煞熱鬧!那知大廳之中,忽然發生妨礙呼吸和人皆掩鼻的臭味,竟將這盛會弄個不樂而散!原來這氣係從蠟燭中生出來的.然而這是什麼氣呢?蠟燭中又何以會有這氣

呢?要解答這些問題,他們不得不請教杜瑪.杜瑪找出燭中放出的是鹽酸氣;進而研究,又知鹽酸氣的來源,係由於所用的燭曾經氯氣漂白;漂白後氯氣與燭中所含的氫起化學作用,故燃燒時有鹽酸氣發出.杜氏又試驗氯和溴對於松柏脂油(turpentine oil)等的反應,更知氯可代氫的道理,這是杜瑪的代替定律根據他自己的觀察的地方.

至於他人的試驗爲杜氏 1834—35 年著述中所引證者,約有三個:(I) 1815 蓋路賽已證明輕化氫變爲輕化氯時,失去一容氫,而恰得一容氯.(II) 1821 法拉第查知 Dutch liquid (ethylene chloride) 在日光中與氯化合變爲氯化炭時,其中原來之氫,完全被氯代替.照法拉第分析的結果,亦與杜氏代替定律適合.(III) 1832 羋勒和李必虛證明苦杏仁油可變爲 benzoyl chloride,其中亦有一容量氯代替一容量氫的比例.

(I) $HCN + Cl_2 = ClCN + HCl$

(II) $C_2H_4Cl_2 + 4Cl_2 = C_2Cl_6 + 4HCl$

(III) $C_6H_5\cdot CHO + Cl_2 = C_6H_5\cdot COCl + HCl$

此外還有一個試驗,也是杜瑪最要緊的根據,即酒精與漂白粉反應,變成 chloral.這是1832李必虛發現的.杜氏又將這試驗重做一番.有了以上種種事實,杜氏於是立下三個實驗的代替定律 (empirical law of substitutions or metalepsy).1834 他在法國科學院將這些定律發表,次年又在其所著化學通論中申述之.

"1. 當含氫的化合物受氯,溴,碘,氧等減氫作用時,此化合物每失一原子的氫,必得一原子的氯,溴,碘或半原子的氧.

"2. 當含氫化合物兼含有氧時,上列規則,可以適用而無變更.

"3. 當含氫化合物兼含水時,則水中之氫失去而無換置;如再有氫失去,方有如上的換置."

第一和第二條用不着說明,惟第三條不免稍嫌費解.其所以有第三條者,乃爲解釋兩個反應起見:(1)酒精氯化爲chloral;(2)酒精氧化爲醋酸.同時第三條並證實杜瑪對於酒精的成分的觀念.以下姑照他的意思,用他的程式,將(1)與(2)反應各分爲三個方程式表示之,以期理論上的明瞭.

(1)　(a)　$\underset{\text{alcohol}}{(C_8H_8 + H_4O_2)} = \underset{\text{aldehyde}}{C_8H_8O_2} + 4H$

(b)　$C_8H_8O_2 + 12Cl = \underset{\text{chloral}}{C_8H_2Cl_6O_2} + 6HCl$

(c)　$4H + 4Cl = 4HCl$

$$\underset{\text{alcohol}}{(C_8H_8 + H_4O_2)} + 16Cl = \underset{\text{chloral}}{C_8H_2Cl_6O_2} + 10HCl$$

(2)　(a)　$(C_8H_8 + H_4O_2) = C_8H_8O_2 + 4H$

(b)　$C_8H_8O_2 + 2O = \underset{\text{acetic acid}}{(C_8H_4O_2 + H_4O_2)}$

(c)　$4H + 2O = H_4O_2$

$$\underset{\text{alcohol}}{(C_8H_8 + H_4O_2)} + 4O = \underset{\text{acetic acid}}{(C_8H_4O_2 + H_4O_2)} + H_4O_2$$

238. 1837 勞倫的代替或核仁學說(Laurent's Substitution or Nucleus Theory)——杜瑪的定律不過就代替的事實立說.他的少年同事勞倫將代替前的物質,與代替後的物質,加以比較,知其性格非常相似;於是又有勞氏的代替學說.勞氏嘗研究氯與 naphthalene, $C_{10}H_8$, 反應所得的產物.當杜瑪發表其代替定律的那一年 (1834),勞氏說那些產物,約可分爲兩種:一種是 halydes, 例如 $C_{10}H_7Cl$, $C_{10}H_6Cl_2$, $C_{10}Cl_8$ 等等;一種是 hyperhalydes, 例如 $C_{10}H_8Cl_2$, $C_{10}H_8Cl_4$, $C_{10}H_7ClCl_4$, $C_{10}H_6Cl_2Cl_2$ 等等.若將第二種蒸溜或用酸處理,則變爲第一種,而放出鹽酸.勞氏之意,兩種性質之所以不同,必在分子中原子之結構.第一種的產物,必與原來物質有相似的結構,而第二種則不然.依同樣的理由,勞氏說 ethylene 與其產物,也有這些關係.他於是從他的研究結果,將杜瑪定律加以擴充,立以下的規則:

1. 除氯,溴,氧外,硝酸中的 nitroxyl, NO_2, 也可代替炭氫化合物中一當量的氫.

2. 當一當量的氫被氯,溴,氧,或 NO_2 代替時,有鹽酸,溴酸,水,或硝酸的生成.此等生成物質,或析出或與新炭氫產物相化合.

Naphthalene 和 ethylene 的研究,也是 1837 年勞氏的核仁學說的先導.照這學說,每一有機化合物,可當是某數原子結合而成,就中有個核仁 (kernel or nucleus). 核仁可分爲兩

種:(1)基本的核仁(fundamental nuclei),乃炭氫化合物,例如 naphthalene $C_{10}H_8$ 或 ethylene C_4H_8;(2)誘導的核仁(derived nuclei),乃其中的氫被原素或基代替而成,例如 $C_{10}H_7Cl$, $C_{10}H_6Cl_2$ 或 $C_4H_4Cl_4$, $C_4H_2Cl_6$ 等種種化合物.從這兩種核仁,用直接加法,又得各種化合物,包括 hyperhydrides, hyperhalydes, aldehydes, 和 acids 在內.例如 $C_4H_8H_4$ hyperhydride, $C_4H_8Cl_4$ hyperhalyde, $C_4H_8O_2$ aldehyde, 和 $C_4H_8O_4$ acetic acid.

勞氏又將他的核仁比作三稜體;炭佔此固體之角,氫佔其邊之中心.三稜體之邊可被代替.若欲代表相加產物,可繫他種幾何形體,如三角形之例,於稜形之兩端,以示加上的原子.

我們須知這兩種核仁,勞氏論文中本叫作"fundamental radicals" 和 "derived radicals",他所著化學方法(氏死後出版的)中,方改 radical 爲 nuclei.然則勞氏的核仁學說,與基的學說,頗有關係.惟照後說,基是不變的東西.照前說,基旣可以代替,自然是可變的;基而可變,基的用處更廣,一切有機化合物,都可用基來分類.格米林所著的化學教科書中很利用之.況核仁學說,不僅形容代替的事實,並能表示代替前和代替後二物質之相似,較之代替定律,似尚有獨到之點.所以勞氏對於代替學說之功,不在杜氏下.

雖然,核仁學說始終未得大家公認者,也有許多原因.這學說本太偏於臆想,他的試驗一方面又多可以批評之處,故

李必虛斥牠爲非科學的,白則里又很輕視之,甚至說到代替學說,連杜瑪也不敢贊成勞氏!

原來白則里認代替學說是杜瑪介紹的,當1837年很攻擊他;以爲氯,溴等負電性的原素或基,不能於既代替正電性的氫後,尙有同一的作用.杜氏的答復中,不但不承認這回事,並表示反對這種代替的意思.

239. 1839 杜瑪的狀式學說(Dumas' Type Theory)——1839年以前,雖有(1)李必虛將 aldehyde 氯化爲 chloral(見上),(2) Malaguti 將 ether 氯化爲 chlor-ether,(3) Regnault(1835)使 ethylene 氯化爲 chlor-ethylene or vinyl chloride,

$$(1)\ C_2H_4O + 3Cl_2 = C_2HCl_3O + 3HCl$$

$$(2)\ C_4H_{10}O + 4Cl_2 = C_4H_6Cl_4O + 4HCl$$

$$(3)\ C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_3Cl + HCl$$

然總不足使杜瑪相信勞氏的代替學說.及至1839年,杜氏自己從醋酸和氯氣直接取得三氯代醋酸(trichloracetic acid)之後($C_2H_4O_2 + 3Cl_2 = CCl_3COOH + 3HCl$),找出二者的化學性質——如牠們的鉀鹽或錳鹽,牠們的methyl 或 ethyl 有機鹽,牠們的蒸氣密度所給的程式——完全相似,他纔恍然大悟勞氏的觀念,並取上列(1),(2),(3)的幫助,下連帶的結論:——

"在有機化學中有一定的狀式.雖當其所含之氫被等容的氯,溴,或碘代替時,此種狀式不變.

"醋酸,醛質,以脫,成油氣,當失掉氫而得等容的氯時,所生成的 chloracetic acid, chloraldehyde, chlorether, 和 chlor-olefiant gas, 與原來物質屬於同一狀式."

杜氏又說此外還有某種物體,其化學性質逈不相似,惟也含有等數的當量,看起來也有代替的關係,故另屬於一種狀式.

他於是將有機化合物分爲兩個狀式.其化學上性質相似者,名爲化學狀式 (chemical type).用杜氏的程式,則有

acetic acid	$C_4H_2H_6O_4$	marsh gas	$C_2H_2H_4$	aldehyde	$C_4H_2H_5O_2$
		chloroform	$C_2H_2Cl_6$		
chloracetic acid	$C_4H_2Cl_6O_4$	bromoform	$C_2H_2Br_6$	chloral	$C_4H_2Cl_5O_2$

其化學上不相似者,名爲機械狀式 (mechanical type). 許多用氧代氫的物體,都屬於機械狀式.例如

acetic acid	$C_4H_6H_2O_4$	marsh gas	$C_2H_2H_6$
alcohol	$C_4H_6H_6O_2$	formic acid	$C_2H_2O_6$

此種狀式學說,叫作第一個或較老的狀式學說 (the first or older type theory), 所以別於蓋哈 (Gerhardt) 等後來的狀式學說.

代替物體既然發現很多,杜瑪的狀式學說,自然很受歡迎.無奈杜氏將這學說擴充——無範圍的擴充——太過, 反嫌狀式是個荒唐的東西.照杜氏的意思,不但氫,連狀式中的氯,溴,碘,氧,甚至炭的本身,都可以代替,而狀式終歸不變.並且

代入之物,不但原素,連各種複雜的基也可以,而狀式也終歸不變!總而言之一句話,他想將所有的有機化合物,都屬於狀式領域之下.這樣一來,就惹起許多特別反響.故1840年,化學藥品雜誌中有篇"善戲謔兮不爲虐兮"的文章,其中描寫原來的醋酸錳 $MnO \cdot C_4H_6O_3$ 如何一步一步的——首先氫,其次氧,又次炭,最後錳——完全被氯代替而狀式不變!其結果得了純粹的氯,但其蒸氣密度表示一分子中至少有二十四個原子,其狀式是從 $MnO \cdot C_4H_6O_3$ 變爲 $Cl_2Cl_2Cl_8Cl_6Cl_6$ 了!這篇文章底下所簽的名,是 S. C. H. Windler.其實這文章是韋勒作的,是李必虛發表的.

240. 一體主義(Unitarism)與兩性主義(Dualism)——當代替學說成立時,白則里的兩性主義正在極盛.據這主義,負電性的氯,氧等,必不可代替正電性的氫.其初杜瑪不敢與他相爭.後來有了核仁學說和狀式學說,勞倫和杜瑪都認每一化合物是一整個的統系,不能當作兩部分成功的;無論其中原子的電化性上可分與否,斷無分作兩部分之必要.這個與兩性相反的主義,就叫"一體主義"杜氏又認化學的性質,主要的視乎一分子中原子的數目和其排列,而原子的化學本性(chemical nature),比較上很不要緊.譬如行星的統系,其固定與否,不視乎單個行星本能,而視乎彼此相對的,並與太陽相對的地位.杜氏說:

"但這些電化觀念,和其指定一原子中的電極,是不

是根據於如此明瞭的事實,可使牠們成個信條呢!倘若只當牠們是些臆說,這些臆說是不是一定有順應事實之本能,足供研究時的利用呢!這問題的答案,必是負的."

又杜氏的1839和1840年兩次論文中都提起有機化合物中氯代氫後狀式不變之說,與無機中同晶體狀式不變者,正極類似.案同晶的過錳酸化物和過氯酸化物中,用相當的氯代錳,後者可從前者得來,而結晶的狀式不變.這樣看來,可見無機化學中,亦有給兩性學說一致命擊打之例.

241. 連屬組(copula)**和連屬化合物**(copulated compound)——在白氏則抱定他的兩性主義,牢不可破,自1838至1843左右,極力與勞氏和杜氏反對.他說醋酸和其代替產物,三氯代醋酸,不能有同一狀式.故當(無水的)醋酸是acetyl基的氧化物,給牠個程式$C_4H_6+O_3$;當三氯代醋酸是個成分迴異的連屬化合物(copulated compound或conjugated compound),給牠個程式$C_2Cl_6+C_2O_3$,卽氯化炭與草酸連屬.依同理,其他氯,溴等代替產物,白氏也用連屬化合物的程式以表示之.於是他須假定許多隨意的基,而關於這些基的存在,一點根據都沒有.白則里本是生平謹愼的人,他又相信測定化合物的組成是化學家的重要目的,然以成見太深的原故,竟致捕風捉影似的,造些空中樓閣,而不自知其置身何地.及至1842年Melsens發現用鉀汞膏(potassium amalgam)可使三氯代醋酸還原爲醋酸,白氏自知醋酸和三氯代醋酸不能有兩歧的程

式,於是他決定醋酸是 copula C_2H_6 和草酸所成,給牠們的程式爲

$C_2H_6 + C_2O_3H_2O$　　醋酸

$C_2Cl_6 + C_2O_3H_2O$　　三氯代醋酸

如此則 copula 中之氫明明被氯代替了.但他還不承認,以爲 copula 是個中和性質,與另一部之有酸性者不同,故其中的氫儘可隨便被氯代替,而原來酸質的性格不變.其實這二化合物雖用以上程式,白氏辯論之點已歸失敗.他簡直是已作法自斃!那知到了1842,他尚不能自行覺悟,無怪向來幫助他的李必虛,也大聲疾呼的反對他了!李氏說:

"白則里晚年,對於解決當時問題的方法,停止了試驗一部分,而用全副精神於理想的揣測,但這些揣測,直接的既非他自己所觀察的結果,間接的又無觀察的贊助,在科學上毫無影響或價值."

242. 考勃和弗蘭克倫的新基學說(Kolbe and Frankland's New Radical Theory)—— 當1840—50年間,白則里的複雜基的學說既被一體主義屈服,大家即知基只是個理想的東西,有機化學不能更依那學說而進步.白氏的 copulæ 的假定,許多人對之也很不滿意.惟當這個時候,考勃正做他的第一種研究——氯與二硫化炭的反應.他以這種研究(1843)得了博士學位之後,1845仍繼續工作.於是取得 trichlormethyl sulphonic acid 和 sulphonic acid 自己.他將這二化合物與三氯代醋酸

和醋酸比較,謂其成分類似.前二者是 S_2O_5 酸,後二者是 C_2O_3 酸,與 methyl 基或代替的 methyl 基聯合而成.

Sulphonic acid	$C_2H_6 + S_2O_5 + H_2O$
Trichlormethyl sulphonic acid	$C_2Cl_6 + S_2O_5 + H_2O$
Acetic acid	$C_2H_6 + C_2O_3 + H_2O$
Trichor-acetic acid	$C_2Cl_6 + C_2O_3 + H_2O$

以下將述四個工作:(1) ethyl cyanide 和鉀的反應;(2) methyl cyanide (acetonitrile) 的水化;(3) ethyl iodide 和鋅的反應;(4)醋酸的電解.(1) (2) 都是1848年考勃和弗蘭克倫二人合作的,(3) 是1849弗氏單作的,(4) 是考氏單作的.這四個試驗的目的和結果,各是怎樣呢!

(1)的目的,是因為要分出游離的基.考勃和弗蘭克倫先用鉀和 ethyl cyanide 的反應來試試.他們所得的一種氣體,乃 ethylic hydride, 而非游離的 ethyl 基.

(2)的目的,是要證明白氏的假定,醋酸是草酸與 methyl 連屬而成.因特的水溶液漸變為草酸的錏鹽的事實,是大家都知道的,故考勃和弗蘭克倫想到 acetonitrile 水化,必得(methyl + 草酸)和 NH_3, 即醋酸和 NH_3 或醋酸錏.其他 nitriles 依

近世的方程式	考氏和弗氏的方程式
$CH_3CN + 2H_2O = CH_3COOH + NH_3$	$C_2H_3,C_2N + 3HO = C_2H_3,C_2O_3 + NH_3$

類推.照試驗的結果,他們更信白氏的觀念.其實這反應的重

要,在乎有機酸質的合成.

(3) 第三個試驗,是將第一個方法稍加修改,用 alkyl iodide 代 alkyl cyanide, 用較爲和平的金屬鋅代鉀,而其結果則更可注意.除 butane 和 ethane 外,並得有 metal alkyl 即 metallo-organic compounds 如 $Zn<^{C_2H_5}_{I}$ 和 $Zn(C_2H_5)_2$ 之例.

近世的程式	弗氏的程式 $\begin{pmatrix}H=1\\C=6\\O=8\end{pmatrix}$
I. $2C_2H_5I+Zn=ZnI_2+\begin{matrix}C_2H_5\\|\\C_2H_5\end{matrix}$ (butane)	$C_4H_5I+Zn=ZnI+C_4H_5$ (ethyl)
II. (a) $C_2H_5I+Zn=Zn<^{C_2H_5}_{I}$ (b) $2Zn<^{C_2H_5}_{I}=Zn(C_2H_5)_2+ZnI_2$ (c) $Zn(C_2H_5)_2+2H_2O=Zn(OH)_2+2C_2H_6$ (ethane)	$C_4H_5I+2Zn=$ $ZnI+ZnC_4H_5$

(4)之目的猶之乎(1),(2),(3),也是因爲要將醋酸中的 copula 分出.要達這個目的,須其中的另一成分草酸(C_2O_3)氧化成 CO_2.考勃自己說的好:

> "從那應說醋酸是草酸和 conjunct methyl 的 conjugated compound 爲起點,我想……以下的事是可有的,即電解可使 conjugated 化合物的成分分離;而且因爲水也同時分解,其氧化草酸而生的炭酸氣,或者現於正極,而 methyl 與氫化合所成的沼氣或者現於負極."

雖實際上這反應不全照考氏所說,他卻能達到他的目的,並證實他對於醋酸成分的觀念.况這試驗也是炭氫化合

物的合成的一個重要方法,不可不特別注意.

近世的程式	考物的程式
$\begin{matrix} CH_3-COOH \\ CH_3-COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ \mid \\ CH_3 \\ \text{ethane} \end{matrix} + 2CO_2 + H_2$	$C_2H_3 \cdot C_2O_3 + O = \underset{\text{free methyl}}{C_2H_3} + 2CO_2$

243. 考勃當有機酸是草酸的連屬化合物—— 考勃對於有機酸和其相關的物質的成分,有兩個觀念.一個是當酸是草酸的連屬化合物;一個是當酸是炭酸(carbonic acid)的代替物.上節已說過猜溶液可變爲草酸,并說 methyl nitrile 水化爲醋酸.再加上酸醋可變爲蟻酸的一個事實,考勃對於有機酸的成分,遂下以下的判斷($C=6$, $O=8$):

Oxalic acid	$HO + C_2O_3$	草酸
Formic acid	$HO + C_2O_3, H$	蟻酸
Acetic acid	$HO + C_2O_3, C_2H_3$	醋酸
Propionic acid	$HO + C_2O_3, C_4H_5$	三炭脂肪酸

餘類推

可見各酸中都含有 $C_2O_3 \cdot HO$,即近世的 carboxylic —CO·OH 基.因草酸不過是二個 COOH 所成的原故,蟻酸,醋酸,三炭脂肪酸等乃 H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7 等原素或基的草酸化合物.照這觀念的結果,以前大家對於酸的成分的說法不能使他滿意.不但如此,雖早在1848年他所做"化學詞典"中,他已說酸質是 methyl, ethyl 等基的氧化物,這些基與兩個當量的炭相連.所

以他將以前的acetyl C_4H_6 (= 今之 C_2H_3) 分爲conjunct methyl 這conjunct再與炭相連,$(C_2H_3)\cdot C_2$, 即今之$(CH_3)C$.這基外之炭和基中之炭作用不同.所以說"單獨這最後之 C_2 與氧成鏈鎖,那 methyl 不過是一附屬品(appendage)而已."考勃於是繼嘗沼氣,砒臭基氧化物 (cacodyl oxide), 和醛質 (aldehyde)等等中,都有 methyl 基.依同理, benzoic acid, nitrobenzoic acid 等,可當作與 phenyl 基或其代替的基 conjugated 的草酸誘導物.

marsh gas	$(C_2H_3)H$
benzene	$(C_{12}H_5)H$
cacodyl oxide	$(C_2H_3)As,O$
benzoic acid	$HO,(C_{12}H_5)C_2O_3$
aldehyde	$HO,(C_2H_3)C_2O$
phenol	$HO,(C_{12}H_5)O$
acetic acid	$HO,(C_2H_3)C_2O_3$
nitrobenzoic acid	$HO,(C_{12}{}^{H_4}_{NO_4})C_2O_3$

244. 考勃當酸是炭酸的代替物 —— 當 1857—60 年間,弗蘭克倫的金屬有機化合物的研究成功之後,考勃對於酸的成分的觀念一變.他說:

> "我對於連屬組 (copulæ) 如何化合之法,缺乏明瞭的概念,這件事乃是連屬基(copulated radical) 的臆說的大弱點.所以首先了解此事,其次丟掉連屬 (copulation)

的觀念,乃弗蘭克倫一人之功.因為他承認原素各有一定的 satulation capacities."

弗蘭克倫認 cacodylic acid, $HO(C_2H_3)_2AsO_3$, 是 arsenic acid $3HO,AsO_5$ 中二個 O 被二個 methyl 基代替而成.考勃就類似的道理,當各酸是炭酸中一部分的氧被氫或基代替而成.

$2HO{\cdot}C_2O_4$ $HOHC_2O_3$ $HO{\cdot}(C_2H_3)C_2O_3$ 等;

炭酸 蟻酸 醋酸 等.

他當無水炭酸是 C_2O_4,當醛質,酮質,醇質,並且炭氫化合物都是 C_2O_4 或 $2HO{\cdot}C_2O_4$ 的代替物.他這程式中有時須用水的分子,有時不用,本嫌紊亂之不一致,然而他居然能從這觀念預料許多化合物的存在及其性質,就中有些不久被人發現,其性質與所預料者頗相符.例如 1864 Friedel 發現的 secondary propyl alcohol, 和 1864 Butlerow 發現的 tertiary butyl alcohol.

這似乎是狀式學說的變相,然而考勃對於狀式學說,非常批評,認為只是玩程式上的花樣,而無科學上的價值.他認 Gerhardt 的狀式太嫌勉強,認自己的是自然的.考勃嘗說:"有機化合物都是從無機化合物誘導得來,並且有時是用奇妙的簡單代替程序."

245. 1839 蓋哈的殘餘學說 (Gerhardt's Theory of Residue)——其初代替學說與基的學說,互相爭長,本不知鹿死誰手.及 1839 杜氏的狀式學說成立,代替學說得了後援,基的學說於是一敗塗地.蓋哈(265 節)固然相信代替,並且是主張狀式

學說的人,他覺得將基的學說完全拋卻,未免不利.於是拿牠改造起來,自成一個新學說,名為渣餘學說.這學說大意謂當二化合物生反應時,可當作先有雙分解.每一化合物,可假定各分作二份,除以每化合物中的一份另相化合,成簡單的化合物如水,鹽酸,氫溴酸外,其餘的兩份,各名為渣餘,或連屬組(copulæ),因其不能獨立存在,故彼此化合成連屬化合物.此種程序,名曰連屬(copulation),現在可叫作 condensation.例如

(I)　(II)　(III)　(IV)

$$2C_6H_6 + SO_3 = H_2O + (C_6H_5)_2SO_2$$

輪質　sulphobenzene

$$C_6H_6 + HNO_3 = H_2O + (C_6H_5)NO_2$$

nitrobenzene

$$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = H_2O + (C_2H_5)C_2H_3O_2$$

酒精　醋酸　ethyl acetate

$$C_7H_5OCl + NH_3 = HCl + (C_7H_5O)NH_2$$

benzoyl chloride　benzamide

上列四豎行中,(I),(II)為互相反應的物質,(III)為雙分解後所成之簡單化合物,(IV)為(I)的渣餘+(II)的渣餘所成之連屬化合物.若照杜瑪的代替定律,(I)只限於氫化物,(II)只限於一個原素如氯,溴,或氧.可見渣餘學說的範圍較廣得多.

因上式中的渣餘,往往與兩性式的(dualistic)基,有相同符號,故渣餘學說有時也叫第二個基的學說(the second radical theory).其實渣餘學說,與基的學說大有分別:(1)渣餘無指定的電性;(2)渣餘是當作不能游離存在的東西,這

與杜瑪和卜萊或李必虛和孚勒的基都異; (3) 渣餘雖在原來分子中也只是想像的,不是照其個個的預先存在,例如 SO_2 和 NO_2 兩渣餘,與游離的實在的二氧化硫和二氧化氮須加辨別; (4) 照蓋哈的意思,渣餘學說,不過用來表示化合物的生成或分解的一種方法.同一化合物,苟其生成或分解的狀況不同,儘可用各異的渣餘表示之,例如硫酸鋇可寫作 $BaSO_4$ 或 $BaO + SO_3$, 或 $BaO_2 + SO_2$, 或 $BaS + 2O_2$, 看其用於何種反應而定之,不似白則里一定要寫作 $BaO + SO_3$.

246. 1849 費慈之發現第一氮氫化物 (Würtz's discovery of primary amines) ——代替的阿莫尼亞之存在,雖然 1842 年已經李必虛預料過,然須等到 1849, 實際上纔有費慈(見下)的一梡氮氫化物 (methyl amine) 和二梡氮氫化物(ethyl amine) 的發現.費氏用一梡異性猜酸化物與苛性鉀同熱至沸,即有氣體發生,臭似阿莫尼亞而能燃,同時生成之炭酸氣,則與苛性鉀化合成炭酸鉀.

$$CH_3N\text{-}CO + OH_2 = CH_3 \cdot NH_2 + CO_2$$

二梡氮氫化物的取法,略與此同.費慈因取得的氮氫化物的性質,與阿莫尼亞極其相似,故謂氮氫化物為代替的阿莫尼亞.不過其中的氫原子被一梡,二梡,三梡等基代替而已.

247. 1850 侯夫門之發現第一第二第三氮氫化物和第四錏化物 (Hofmann's Discovery of Primary, Secondary, Tertiary Amines and Quaternary Ammonium Compounds) —— 自有費

爾的發現後,不到一年,即有侯夫門(267節)的發現(1850).侯氏用烷基鹽化物(alkyl halide)與阿莫尼亞或生色精(aniline)的反應,不但第一氮氫化物,所有代替的阿莫尼亞,都可取得.他說:

"我實際上找出生色精或其類似的鹽基受一烷,二烷,或五烷溴化物的影響,失去一個或二個當量的氫,而被相當的基代替.在同樣情形之下,阿莫尼亞失去一個,二個,或三個當量的氫,亦被等數當量的基代替."

侯夫門製取這些化合物的手續,反應,和其分離各化合物的方法,可略述於此.舉阿莫尼亞為例.他放一烷碘化物和用阿莫尼亞飽透的酒精(alcoholic ammonia)於管中封閉之,再由管外加熱,則得mono-, di-, 和tri-alkyl amines和quaternary compound 如下式:

$$NH_3 + CH_3I = CH_3NH_2{\cdot}HI$$
mono-methyl amine hydriodide

$$CH_3{\cdot}NH_2 + CH_3I = (CH_3)_2NH{\cdot}HI$$
di-methyl amine hydriodide

$$(CH_3)_2NH + CH_3I = (CH_3)_3N{\cdot}HI$$
tri-methyl amine hydriedide

$$(CH_3)_3N + CH_3I = (CH_3)_4NI$$
tetra-methyl ammonium iodide

以上三種鹽類(the hydriodides),有一部份被過剩的阿莫尼亞分解,故得三種烷基(alkyl)氮氫化物.等反應已畢,再加苛性鉀蒸溜,則mono-, di-, 和trialkyl amines可以完全放出,蒸

溜過去.下剩不揮發的第四(quaternary)化合物,在蒸溜瓶中無變化.於是原來的七種混合物——三種烷基氮氫化物,三種牠們的鹽類,和第四化合物——已分爲兩份.蒸溜過去的一份,中含 mono-, di-, 和 tri-alkylamines, 欲分離之,再加二烷草酸(ethyl oxalate)蒸溜即得.因 monomethyl amine 與二烷草酸化合成固體化合物, dimethyl amine 與之成液體, trimethyl amine 與之不生反應,而易於蒸溜.等蒸溜完後,固體和液體可用濾過法分離了.

248. 1850—52 威廉生之醚的合成 (Williamson's Synthesis of Ether) ——因看見侯夫門用 alkyl halide 和阿莫尼亞的反應,得了代替的阿莫尼亞 (substituted ammonias), 威廉生 (268 節)就用二烷碘化物和醇化鉀(potassium alcoholate)反應,想製取代替的醇.那知所得的不是醇而是醚(即以脫).詫異之下,他即找出正當的解釋.他的論文,是1850年大英科學聯合會(British Association)在愛丁堡開會時宣讀的.欲知他這研究的重要,不可不知酒精和以脫的構成的歷史.

原來關於酒精和以脫的構成,當時計有四個學說.第一是杜瑪的:這學說根據於 etherin theory, 認 etherin $= C_2H_4$, 酒精 $= C_2H_4 \cdot H_2O$, 以脫 $= 2C_2H_4 \cdot H_2O$, 後二者各爲 etherin 基的水化物.第二是李必虛的:他當以脫是 ethyl 基的氧化物 $= C_4H_{10}O$, 酒精是以脫的水化物 $= C_4H_{10}O \cdot H_2O$. 第三是白則里的:他的酒精和以脫乃異基的氧化物,酒精 $= C_2H_3O$, 以脫 $= C_4H_5O$.

第四是勞倫和蓋哈二氏的:蓋氏從蒸氣密度的測定,認酒精 $= C_2H_6O$, 以脫 $= C_4H_{10}O$. 勞氏(1846)將酒精比氫氧化鉀,將以脫比氧化鉀,因二種鉀化物是 KHO 和 KKO. 故寫酒精為 EtHO, 寫以脫為 EtEtO.

然則以上四個學說,與威廉生的合成以脫的關係如何!第一個學說,不足說明酒精和二烷碘化物的反應,可即置而不論.第二個卻是當時最盛行的.第三個與第四個雖然很有不同之處,後者的式子,比前者改良多了,但在百分量的組成上,卻是一樣.故以下只用第二和第四學說所有的式子,來說明威廉生的反應,同時即利用其反應實際上的結果,來證明這二學說孰是孰非.

威廉生用酒精和二烷碘化物一舉取得以脫之後,即深悟勞倫和蓋哈的符式與其反應相合,故表示之如

$$\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}O + C_2H_5I = KI + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}O \qquad (1)$$

但用李必盧的式子,也可給這反應一個相同的表示:

$$\begin{matrix}C_4H_{10}O\\K_2O\end{matrix} + C_4H_{10}I_2 = 2KI + 2C_4H_{10}O \qquad (I')$$

若照當時的寫法(拿 $C = 6, O = 8$), 並假定酒精先分作氧化鉀和以脫,再讓氧化鉀與二烷碘化物反應,則有

$$(1) \qquad C_4H_5O{\cdot}KO = KO + C_4H_5O$$

$$(2) \qquad KO + C_4H_5I = KI + C_4H_5O$$

$$C_4H_5O{\cdot}KO + C_4H_5I = KI + 2C_4H_5O \qquad (I'')$$

單就這一個反應而論,李必盧的學說和蓋哈和勞倫的學說本相持不下,惟威廉生有巧妙的試驗方法,故能判斷其優劣.這方法不是別的,乃是用一梡碘化物代替二梡碘化物而已.這回反應,照勞倫和蓋哈的式子,當表示之如

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O + CH_3I = KI + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}O \qquad (II)$$

照李氏的式子,則有

$$\begin{matrix}C_4H_{10}O\\K_2O\end{matrix} + C_2H_6I_2 = 2KI + C_4H_{10}O + C_2H_6O \qquad (II')$$

或照當時的寫法和假定,

$$(1) \qquad C_4H_5OKO = KO + C_4H_5O$$

$$(2) \qquad KO + C_2H_3I = KI + C_2H_3O$$

$$C_4H_5OKO + C_2H_3I = KI + C_4H_5O + C_2H_3O \qquad (II'')$$

現在試用文字來表示:照勞倫和蓋哈的學說,這回反應的結果,只得一種二梡一梡醚(ethyl methyl ether).照李氏學說,應得等量的二梡醚(ethyl ether)和一梡醚(methyl ether)兩種.由分析則知實際上只有 C_3H_8O 式子的惟一揮發產物,即二梡一梡醚的一種.可見勞倫和蓋哈的學說是對的,而李氏的不對.又依同理,用二梡醇化鉀和五梡碘化物反應,則得二梡五梡醚的一種,用一梡醇化鉀和五梡碘化物,則得一梡五梡醚的一種,更足證實這個案子至於毫無疑義.威廉生乃下精確的結論曰:

"所以醇是水,(不過)其中一半的氫被炭氫基換置

罷了.醚是水,(不過)其中的兩個原子的氫都被炭輕基換置罷了.如

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O \qquad \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} O \qquad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} O$$

"從醇系各個性質的完全類似,可指望別的醇也依同理有相似的代替.這個指望,已曾用試驗證明.……所以一梡醇是用 $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} O$ 表示……,五梡醇是用 $\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix} O$ 表示餘類推."

既然醚是由醇生成,後者中的氫被二梡基代替,則得前者.可見醚的分子量,較醇的大些.若照李氏的觀念,醚是醇的減水,其結果恰好相反.

威廉生的結論又說,不但醇和醚,即醋酸或無水醋酸,也都可當是一分子水,其中的一原子或二原子的氫,被一個或二個 C_2H_3O 換置了.

製取以脫的法子,1540年德國外科醫生 Valerius Corus 首先講過,是用酒精和硫酸.到了威廉生的時候,這法子已用了三百餘年,研究之者,也有許多化學大家.雖然已知道反應是可以繼續的 (continuous),也知反應時有 sulphovinic acid 和水的生成,然而大家對於其中的程序,議論紛紛,不得一當,到了威廉生,始給我們一種完全說明,至今還利用之,即

(1)　$C_2H_5OH + H_2SO_4 = \underset{\text{sulphovinic acid}}{(C_2H_5)HSO_4} + H_2O$

(2)　$(C_2H_5)HSO_4 + C_2H_5OH = C_2H_5{\cdot}O{\cdot}C_2H_5 + H_2SO_4$

威廉生這個說明,不但是整理前人的工作,他還拿自己的工作證實之.他在同一試驗之中,嘗用兩種醇;他得兩種中間的(intermediate)酸質和最後的混合醚.

249. 1856 蓋哈的四狀式學說或第二狀式學說——蓋哈自1852發現了一個有機酸的無水化物(anhydrides)之後,更信狀式觀念之有用.要知他所以能自成一種狀式學說者,因爲他能將有機,無機,已發現,或未發現的化合物看出關係,理出統系.

有了費慈和侯夫門的發現,許多氮化物,遂有 NH_3 的狀式;有了威廉生的發現,許多氧化物,遂有 H_2O 的狀式.雖然,有機化合物,當日已甚繁賾,斷非一二狀式所能歸納得盡.何況片段的比較,究非全部的統系!因爲要使他的狀式涵蓋一切,所以蓋哈於 NH_3 和 H_2O 外,添出氫狀式和氯化氫狀式,共爲四個狀式. 1856 他在他的有機化學通論 (Traité de Chemie Organique) 第四册中,將各有機化合物排列成系 (series),每系屬於一個狀式.

I. 氫狀式——炭氫化合物,金屬有機化合物,醛質,酮質等屬之.

II. 氯化氫狀式——氯化物,溴化物,碘化物,氰化物等屬之.

III. 阿莫尼亞狀式——amines, amides, imides, phosphines, arsenines 等屬之.

IV. 水狀式——各醇,簡單的或複雜的各醚,酸質,無水酸,鹽質,酮質,和有機鹽,硫化物,和其他含硫物體都屬之.

四狀式中之氫,被基或渣餘 (residue) 代替,則得各種化合物,例如下表.

氫狀式 $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	氯化氫狀式 $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	阿莫尼亞狀式 $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	水狀式 $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ ethane	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ ethyl chloride	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ ethyl amine	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ ethyl alcohol
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ butane	$\left.\begin{matrix}CN\\Cl\end{matrix}\right\}$ cyanogen chloride	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ triethyl amine	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ ethyl ether
$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}$ benzoic aldehyde	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\}$ benzoic chloride	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ benzamide	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$ benzoic acid
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$ acetone	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ acetyl chloride	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ acetamide	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ acetic acid
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\}$ zinc ethoyl	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\I\end{matrix}\right\}$ ethyl iodide	$(C_2H_5)_3P$ triethyl phosphine	$\left.\begin{matrix}OC_2H_3\\OC_2H_3\end{matrix}\right\}O$ acetic anhydride

照這樣看起來,狀式學說,在有機化學中,似可曲成不遺範圍不過了.雖然,狀式僅一時的歸納法,非用來表示化合物中各原子的排列和結構.故同一的化合物,往往可歸之於甲狀式,也可歸之於乙或丙狀式.例如 CH_3NH_2, 若寫作 $\left.\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right\}$

$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$,或 $\left.\begin{matrix}NH_2\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$,卽有氫,阿莫尼亞,或沼氣(見下)三個狀式.三個中孰最適用,須看生成或分解的程序.鹽質或酐質,都可有氫和水兩個狀式.再者,蓋哈的狀式,大概只有機械的類似,而無化學的關係,因爲這兩個原因,所以他只用狀式爲類別的方法,只當狀式爲某物體分解或生成的說明;至於要知其中實在的構造,他以爲是不可能的.

不但有機,連無機化合物,也有採用狀式的趨勢.例如硝酸,威廉生寫作 $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$,其無水硝酸,蓋哈寫作 $\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O$.其餘如硫酸,燐酸等,亦可用狀式表示之(見355頁).

蓋哈的狀式,與杜瑪的狀式,有相同處,亦有相異處.照杜氏的狀式,每化合物,都是一個整的,並無"binary"的道理存乎其間.蓋氏也說他的狀式分類法,是個一體的統系(systeme unitaire),這是他們相同處.不過蓋氏的苛性鉀,硝酸,和酒精的式,$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$,其中的原子或基,K, NO_2, C_2H_5 的性質,影響於各該分子的性質者不少,這是杜瑪所不曾注意的.

250. 凝合狀式 (condensed type) **和倍數狀式** (multiplied type) —— 自1852到1859,威廉生,Odling, Berthelot 和 Wurtz 對於凝合或倍數狀式,先後各有貢獻,而尤以威廉生的工作爲最著.因爲硝酸 $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$ 和硝酸鹽 $\left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\}O$ 很易由簡單水

狀式引出,而硫酸或硫酸鹽則不能,所以威廉生1852的論文中,承認硫酸和其鹽是從$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$引出,寫作

$$\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2,\quad \left.\begin{matrix}SO_2\\HK\end{matrix}\right\}O_2,\quad \left.\begin{matrix}SO_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_2,\quad \left.\begin{matrix}K_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2,\quad \left.\begin{matrix}K_2\\CO\end{matrix}\right\}O_2.$$

同時可見他承認多價的基,如 SO_2 或 CO.

他仍嫌這種式子未能詳細,所以1855年他又進了一步:寫硫酸為

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\SO_2\end{matrix}\right\}O$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$$

這個式子,共將硫酸一分子分作五部份,於是不但表示一分子硫酸是由代替二分子水中的二氫原子所成,並表示其中的SO_2所代替的氫,每一分子水中各有一個.

1855 Odling 引申威廉生的觀念,說有機或無機化合物,可從三分子水的狀式引出.

$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}Bi\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}PO\\K_2H\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}Bi\\3NO_2\end{matrix}\right\}O_3$	$\left.\begin{matrix}C_6HO_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$
水	燐酸	氫氧化鉍	燐酸氫鉀	硝酸鉍	檸檬酸

又擬合或倍數狀式,其成立固由於多價各酸(polybasic acids)的研究,其影響則及於多沅各醇(polyhydric alcohols)的發現.1854年 Berthelot 既知甘油(glycerine)能與三份酸質化合,又申說甘油與酒精的關係,猶之硝酸與燐酸的關係.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O \quad 與 \quad \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

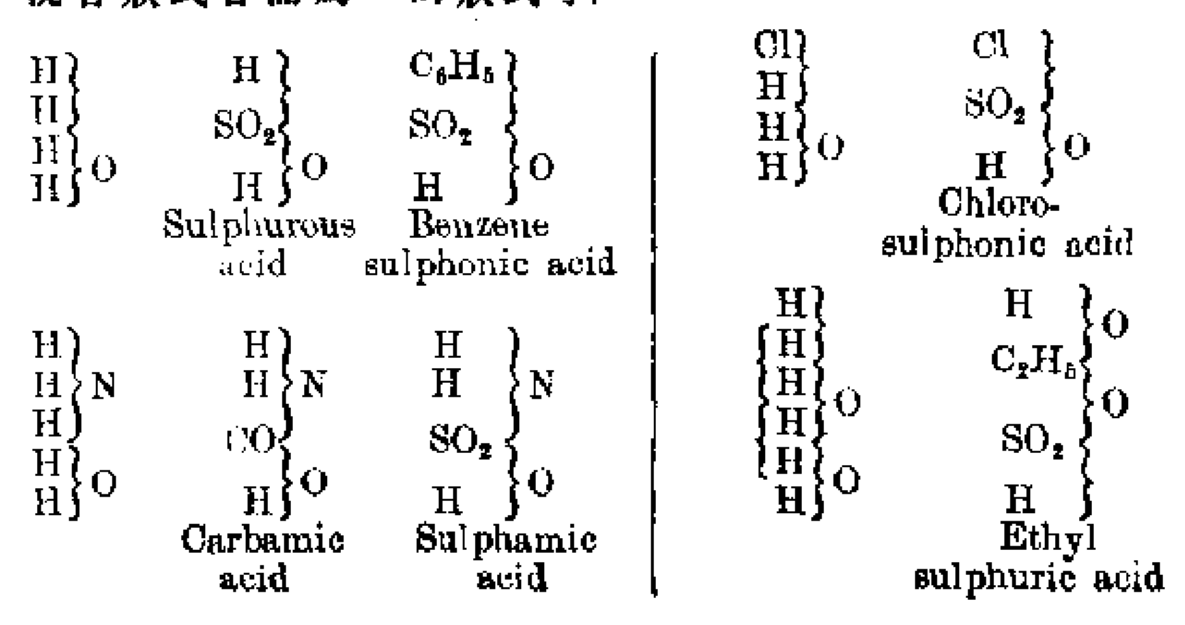
$$\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O \quad 與 \quad \left.\begin{matrix}PO\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Wurtz 就見得酒精和甘油中間,必另有一種醇,可由二分子水的狀式引出.1859年他果然發現二價醇 glycol $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

251. 1857 凱古來的混合狀式 (Kekulé's mixed type) —— 蓋哈於1856年出版了他的教科書第四册,立了狀式學說之後,就不幸短命死了——年紀纔四十歲——不及見這書所受的歡迎,和那學說的推廣!當1855時, Odling 雖已認磺硫酸鈉 (sodium thiosulphate) $Na_2S_2O_3$ 是從水和硫化氫各一分子引出,

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}Na\\SO_2\end{matrix}\right\}O$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}\\Na\end{matrix}\right\}S$$

然必至1857方有凱古來(271節)的混合狀式.混合狀式與凝合或倍數狀式,雖頗相似,但後者係從二個或三個相同分子的狀式引出,前者係從二個或三個相異分子的狀式引出.以下再舉幾個混合狀式的例子.最後一個,則又是凝合狀式和混合狀式合而為一的狀式了.



以前所謂連屬化合物,凱古來常用混合狀式表示之,他覺得有了混合狀式,則連屬化合物和尋常化合物之無謂區別,可以免除;兩種化合物,同是用基代替狀式中之氫誘導出來的.不過有些從混合狀式誘導出來的式子,倒很古怪,所以考勃大不以為然.要知考勃的符式,有的也非常麻煩.結果下來,混合狀式雖不受他的譏評的影響,卻無發展之餘地.

252. 1857 凱古來的沼氣狀式 (Kekulé's marsh gas type)——凱氏嘗於 1857 研究爆炸酸汞 (mercury fulminate) 時,介紹沼氣狀式,並將 ethyl chloride, chloroform, chloropicrin, aceto-nitrile 都歸於這個狀式.因為凱古來用氯氣處理爆炸酸汞之下,除𣶒質(cyanogen)成 cyanogen chloride 放出外,爆炸酸汞變為 chloropicrin. 這 chloropicrin 等,與沼氣為同一狀式者,可適用杜瑪代替的意義.用當日的原子量,我們有

$C_2 \cdot H \cdot H \cdot H \cdot H$	marsh gas
$C_2 \cdot H \cdot H \cdot H \cdot Cl$	methyl choride
$C_2 \cdot H \cdot Cl \cdot Cl \cdot Cl$	chloroform
$C_2 \cdot (NO_4) \cdot Cl \cdot Cl \cdot Cl$	chloropicrin
$C_2 \cdot H \cdot H \cdot H \cdot (C_2N)$	aceto-nitrile
$C_2 \cdot (NO_4) \cdot Hg \cdot Hg \cdot (C_2N)$	mercury fulminate

原來我們已有 H_2, Cl_2, H_2O, 和 NH_3 四狀式,加上沼氣,於是有五個狀式.可見狀式學說,當日很算發達.那知學問是要日新進步的,無論什麼學說,幾乎都有盛極而衰的一日.自凱

古來的狀式學說出來後,蓋哈的狀式,遂失其固定的價值.因同是一物可屬於兩個或以上狀式,例如一梡醚可歸於水或沼氣二狀式,一梡氰氫化物可歸於氫,阿莫尼亞,和沼氣三狀式!

再者,沼氣狀式旣被介紹之次年,凱古來又有著名的論文,說沼氣狀式中每一氫原子被代替時,所剩的基或渣餘,其原子價遞增一個,例如

$$CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CCl_4$$

中的 CH_3 基是一價,CH_2 基是二價,餘類推.他又進而研究高等炭氫化合物中二原素的數值關係,斷定各炭原子有直接相連的必要,即 —C—C—,—C—C—C— 等.從此狀式學說一變而爲原子價的學說和構造學說了.

253. 狀式與原子價的關係 —— 我們若考察狀式的符式,則見其帶有下列的暗示:——

(1) 在 HH 或 HCl 狀式的化合物中,一原子的氫或氯,只與一個一價原子或基化合.

(2) 在 H_2O 狀式的化合物中,一原子的氧,可與二個一價原子或基化合.

(3) 在 NH_3 狀式的化合物中,一原子的氮,可與三個一價原子或基化合.

(4) 在 CH_4 狀式的化合物中,一原子的炭,可與四個一價原子或基化合.

(5) 即照侯夫門的辦法,將NH_3狀式推廣起來,將amines與CH_3I以及phosphine與HI的化合物,寫作

$$\text{tetramethyl ammonium iodide}\ \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}NI \qquad \text{phosphonium iodide}\ \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}PI$$

也不過表示一原子氮或燐有時可與五個一價基或其他原子化合罷了.然則狀式學說,本含一種言外的意味,即狀式中各異原子,如H, Cl, O, N, C等,有各異化合力(combining power).質言之,即氫或氯爲一價,氧爲二價,氮爲三價,炭爲四價.

254. 1857 凱古來論原子價數 (Kekulé on atomicity)——拿我們現在的眼光看起來,原子價的學說,非常有用.然不但十九世紀上半,從無人對於原子價有明瞭的觀念,即當十九世紀下半開始時,仍無一定的原子價學說.雖然上文說過,蓋哈的狀式學說已將原子價的意味指點我們,可是蓋氏之確切態度,離原子價的承認尚遠.不過以凱古來思想的精闢,推理的獨到,假使弗蘭克倫(見下)不將原子價的學說成立起來,恐怕凱氏對於這個問題將有同樣的貢獻吧.

由研究蓋哈的狀式之結果,凱氏分重要原素爲monatomic, diatomic和triatomic三種.1857年他有一篇論文,其中說道:

"化合物的分子,乃原子結合而成.

"與(一原素的)一個原子化合的其他原素的原子

或基的數目,視乎各成分的鹽基價或代替價(basicity or substitution-value).

"由此觀點,原素可分爲重要三組:

"(1)一價的(mono-basic or monatomic)例如 H, Cl, Br, K;

"(2)二價的(di-basic or diatomic)例如 O, S;

"(3)三價的(tri-basic or triatomic)例如 N, P, As;

"(4)主要狀式 HH, OH_2, NH_3, 和次要狀式 HCl, SH_2, PH_3 皆從這個道理引申出來."

凱氏在其論文第 133 頁小註中,並說炭是四價的.

以上係由簡單狀式的研究而知原素的"原子價,"凱氏又由倍數狀式或混合狀式的研究,知基的"原子價":

"一個一價的基,永不能與一狀式的兩個分子結合.

"一個二價的基,可與一狀式的兩個分子結合.

$SO_2''Cl_2$ — Sulphuryl chloride

$\left.\begin{matrix} H \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$ — Sulphuric acid

$\left.\begin{matrix} CO'' \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ — Urea

"依同理,一個三價的基可與水狀式的三個分子結合,例如

$\left.\begin{matrix} PO''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$ — 燐酸

$\left.\begin{matrix} C_3H_5''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$ — 甘油

$C_3H_5Cl_3$ — Trichlorhydrin."

255. 1852 弗蘭克倫的原子價的學說 (Frankland's theory

of valency)——原來考物一派,主張連屬學說(241節);以爲某物質的一原子(如As,S之例)雖與一個或多個基化合成連屬化合物時,尙能與尋常他原素如氧或氯化合,而且他原素與連屬化合物中的某原素一原子化合的數目,不以有基的存在而異.惟弗蘭克倫則利用他自己和他人發現的有機金屬化合物證明其不然.金屬錫能成二種氧化物,SnO和SnO_2,和二種氯化物.據連屬學說,則二烷錫(tin ethyl),SnC_4H_5($C=6$),應該以兩種比例與氧或氯化合,但實際所知者都只有一個,卽$Sn(C_4H_5)O$和$Sn(C_4H_5)Cl$.砒與銻各有兩種的氧化物,AsO_3,AsO_5和SbO_3,SbO_5.但最強的氧化劑,對於砒臭酸,$As(C_2H_3)_2O_3$,毫無影響.連屬銻的最高級氧化物,不過是$Sb(C_4H_5)_3O_2$.弗蘭克倫從這種研究,始驚訝金屬或其他原素每一原子有個特別性質,叫作"飽透能力"("saturation capacity"),卽今之原子價(valency).這"飽透能力"雖可各異,而終是有定.他認連屬化合物乃尋常氧化物的代替產物,例如砒臭酸乃氧化砒中的二當量的氧被二個C_2H_3基代替而成.因砒有其"飽透能力,"故不能使之再受氧化.其他種種所謂連屬化合物(指含基含氧的金屬化合物),也都可用"飽透能力"來解釋連屬學說,於是被"飽透能力"所推倒.這可算是弗蘭克倫的原子價之學說的第一步.

這還不是希奇,所希奇者,弗氏的第二步是從有機物體想到無機物體,而後這原子價的學說,更覺豁然貫通.他的最

是紀念的論文❶中,有一段常引用者如下:

"當考察無機化合物時,其構造之普通相稱,雖走馬看花的人也要驚而異之;氮,燐,銻,和砒的化合物,尤其露出一種傾向,卽這些原素能生成含三或五當量的他原素的化合物.又必依這種比例,這些原素的愛力始能圓滿;例如在含三原子的組(series)中,我們有 NO_3 (弗蘭克倫用的是Gmelin的當量;改用近世原子量,則是 N_2O_3,餘仿此), NH_3, NI_3, NS_3 (N_2S_3), PO_3 (P_2O_3), PH_3, PCl_3, SbO_3 (Sb_2O_3), SbH_3, $SbCl_3$, AsO_3 (As_2O_3), AsH_3, $AsCl_3$, 等等;又在含五原子的組中,則有 NO_5 (N_2O_5), NH_4O [$(NH_4)_2O$], NH_4I, PO_5 (P_2O_5), PH_4I, 等等.我們對於原子的這種相稱組合,不必設爲假說,從這些例子,自足明白這種傾向或定律之通行,而且無論化合的原子的性質如何,那吸引原素的化合力,如讓我用這個名詞,永被同數的這些原子充滿之."

上節所述的理論,看似平常得很,然而這卻是所謂原子價的學說,而且首先宣布之者,不得不推弗蘭克倫.何以故呢!此處讀者應當注意:第一,原子價的學說,不是發源於無機而是發源於弗氏擅長的有機金屬化合物;這本來有點希奇.第

❶ 這論文的題目是"On a New Series of Organic Compounds Containing Metals",一八五二年五月十號宣讀於倫敦化學會,載在同年的 Phil. Trans., Vol. Cxlii, p. 417.

二,弗氏能將有機和無機物體的成分都隸屬於原素的根本性質即原子價之下.第三,他承認原子價在一定範圍中可以各異而同時是有定的.他認砒族原素的"飽透能力"有三有五,但不假定更高的數值.第四,少數原素的原子價一經定了之後,其餘原素的,任何化學家都能求得了.

雖然,原子價的學說,當初發現時,用處很少,必待一原素的實在原子價有法測定,而後原子價的效用乃著.老實講罷,從上節引證的話,我們也可看出弗氏自己尚不能測定氧的實在原子價呢!

256. 1858 炭的四原子價和各炭原子的相連 (quadrivalency of carbon and the linking of carbon atoms)——我們首先應該 知道,炭的原子價不能從無機中的普通化合物,CO和CO_2,測定,而必利用有機化合物.許多史家承認考勃和弗蘭克倫爲發現炭的四原子價最早之二人,然有上節和以下數節的理由,我們不得不將這功勞歸於凱古來和庫貝(Couper)二人.至各炭原子的相連,則完全是後頭兩位所發現.因凱氏和庫氏於1858年獨立的而幾同時的(庫氏稍後時日,然係同年)發表其有目共賞的論文,其中關於一炭四價,各炭相連,和氧的連法,各有根本的和詳細的學說(見下),不過他們也各有特別的地方.凱氏於各異原子之間,首用橫線(bar)的符號,表示相連之意(Wurtz誤作自己首先用的);庫氏認原子的性質有二種,一種叫 elective affinity,卽所謂化學愛力,一

種叫 degree of affinity,即所謂原子價.還有應當特別聲明者即庫氏認炭原子的最高化合力是四,但就普通言,他採用弗蘭克倫的主義,認一原素可有不同的"飽透能力."而凱氏則極力反對之,以爲原子價乃一原素的根本品性;原子價之不可變更,猶之乎原子量之不可變更.凱氏認氮或其類似原子恆是三價,硫或氧恆是二價,氯,溴,或碘恆是一價.因爲這個說法與事實不免有些衝突,他乃拿個臆說來解釋,說化合物可有原子的和分子的兩種.例如 NH_3, PH_3, HCl 等,乃原子的化合物; NH_4Cl, ICl_6, 乃"分子的化合物" (molecular compound).他說第一種中各原子團體較緊,第二種中較鬆.他說分子化合物如氯化錏,五氯化燐,應寫作 $NH_3 \cdot HCl$ 和 $PCl_3 \cdot Cl_2$,以表示其較鬆的結合.此種結合之力,與第一種的不同.

257. 凱古來(Kekulé)的學說——我們最好是讓凱氏的論文自己說來:——

"如果我們想想最簡單的炭化物 CH_4, CH_3Cl, CCl_4, $CHCl_3$, $COCl_2$, CO_2, CS_2, CNH 等,我們很覺奇怪者,在乎化學認爲最小之量的,即原子的,炭,永與四個一價原素或二個二價原素化合;在乎,就普通言,與一原子炭化合的化學單位的總數等於四.這事實引出炭是四價的觀念.

"對於多炭原子的物質,我們必假定至少有一部份其他原子被炭之原子吸引,而且諸炭原子自己各相連

結,於是這個炭原子一部分的引力,自然被那個炭原子一部分的引力所抵消.

"在二炭原子的物質,最簡單而且(所以)最可有的,是此炭原子的愛力的一個單位與彼炭的一個單位相結合;在二炭原子所有的2×4愛力單位中,兩單位既用於二炭原子相結合,故可與他原素聯合者只剩六單位;換言之,C_2組是六價的.

"儻二個以上炭原子如法連結,每加一炭原子,炭組之價加二單位.例如與n炭原子化合的氫的數目,可用下式表之:

$$n(4-2)+2=2n+2$$

若 $n=5$, 則炭的原子價共有 12 (amyl hydride, amyl chloride, amylene chloride $=C_5H_{11}H$, $C_5H_{11}Cl$, $C_5H_{10}Cl_2$, 餘例推)."

讀者試將第一節所述與弗蘭克倫的原子價之學說比較,可見凱古來對於炭的原子價和弗蘭克倫對於砒族的原子價,其推理方法完全相同.其餘三節關於各炭原子之相連,凱氏說得非常透徹.此外凱氏還說到多價原子如O,N等在炭化物中可只用其愛力之一部分與炭相連.這也是遺常人所不能道.

258. 庫貝(Couper)的學說——庫貝的學說與凱古來的觀點雖異,而目標則同;開端雖異,而結論則同;表面的說法雖

異,而內容的博大精深則同.庫氏起首即斥蓋哈的狀式爲人造的而非科學的;以爲我們所急宜知者,是原子的,而非但基的,性質.蓋哈的狀式,譬如講文字中的某字,而庫貝則要研究某字中的各個字母.然庫貝的工作,似未得充分的相當承認,故此處也先讓他自道其論文數段:——

"因要適合其化合之力,炭常與等數當量的氫,氯,氧,硫等化合;至氫,氯,氧,硫等,可以互相換置.

"各炭原子常可自相化合.……有機化合物中含炭原子甚多者,可以此理解之.

"我承認已經化合的一氧原子,可施其愛力於第二氧原子,這第二氧原子自己,是與另一原素化合的.

"炭的最高化合力,我們知道的是四,氧的是二.所有炭化物,可用二式代表之,即 nCM_4 和 nCM_4-mM_2,其中的 $m<n$;或專以一式代表之,即 nCM_4+mCM_2,其中的 m,可變爲零."

259. 結構學說和其程式 (structural theory and formulae)——結構學說者,據 Butlerow 所下的定義,乃解明"分子中各原子交互連貫之法"之學說."結構"一名詞, Butlerow 1861 年始創用之,而其原理實導源於原子價的主義,逐漸成立,無一定時日之可言.從考物所用的程式變爲今日的意義精密的程式,譬如一條路,望之很遠,但也很直;不走則已,一走便到.何以故呢?考物其初的程式,例如酒精是 $HO\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O$,醋酸

是 $HO \cdot C_2H_3(C_2O_2)O$，看起來非常古怪.其實這些程式與近世的結構程式完全符合，不過其中的 H=1, C=6, O=8 罷了.到了1870年後，他也承認 C=12, O=16, S=32，照此則酒精式變爲 $\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\} C \cdot OH$，醋酸式變爲 $\begin{matrix}CH_3CO\\HO\end{matrix}$ 了.進一步言，庫貝的程式

$$\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}O-OH\\H_2\end{matrix}\right.\\|\\CH_3\end{matrix}\qquad\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}O-OH\\O\end{matrix}\right.\\|\\CH_3\end{matrix}\qquad\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}O-O\\H_2\;H_2\end{matrix}\right\}C\\|\qquad\qquad|\\CH_3\qquad CH_3\end{matrix}$$

酒精　　　　醋酸　　　　以脫

除用 O—O 代替我們的一原子氧外，完全與近世的結構程式相同.況照他的 O=8，則 O—O 仍等於我們的一原子氧.至於他既因常常遇見雙原子炭 C_2 在一塊，故將 C=8 的原子重二倍起來，何以不將氧也二倍起來以便將代表現在一原子氧的 O—O 改寫爲 O，到也奇怪!

關於結構學說，有一極有趣味的故事如下：1890年恰好是凱古來的輪質學說成立後二十五週年.德國化學會特開紀念大會，以示慶祝.凱氏即席講演，自述其生平經歷曰：❶

"當予之旅倫敦也，寓克來賓路 (Clapham Road)，予友繆勒 (Hugo Miller) 則在阿斯林登 (Islington)，予常過予友作長夜談;談事雖多，然莫過於心愛之化學.一夕予乘最晚公用汽車 (Omnibus) 歸來，坐於車之上層，覺入夢鄉.見夫翩翩來舞，直射眼簾，而渺乎其小者，皆原子也.其尤異者，則見夫何以二小原子兩兩雙飛，何以一大者

❶ 本節和下節中所舉的引文，係作者舊日所譯.參觀北京大學月刊第一卷第一號"有機化學史."

連帶二小,何以更大者包容三四,而其全體則活潑潑地相與作跳舞戲.又見夫何以大小連環如貫珠,而以小隨大,乃在串之兩端.及車夫揚聲曰"克來賓路"予夢乃醒.是夜因走筆記之,是爲結構學說思想之由來."

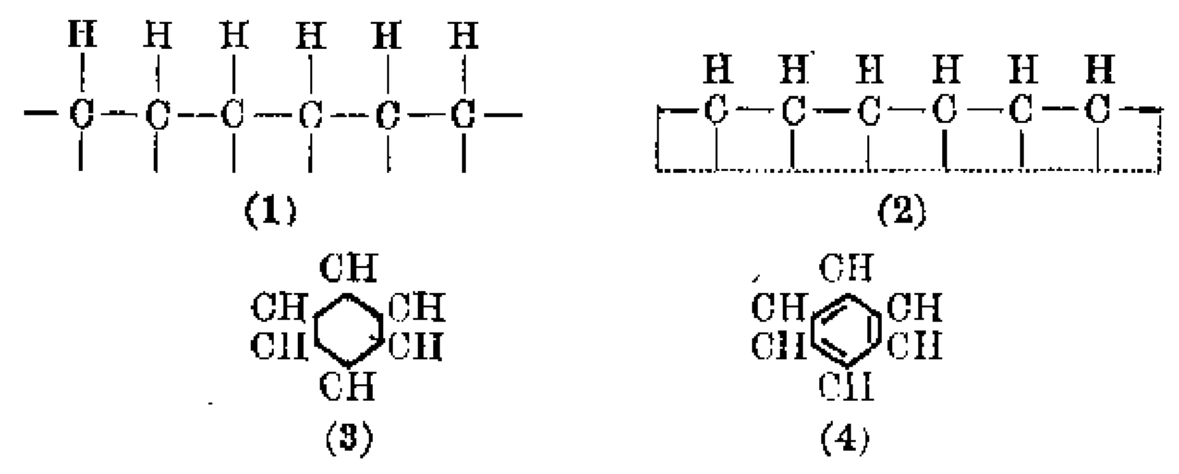
260. 1865 凱古來的輪質學說 (Kekulé's benzene theory)——凱式的輪質學說,本不外一炭四價和各炭原子相連的道理,然而世人公認這學說是"全部有機化學中所能找出的最美的科學預言"者,因爲一則輪質學說是結構學說之代表,二則無數的新化合物是從輪質誘導出來的.有了輪質學說,有機化學中其他發現才日見其多.原來弗蘭克倫,考勃,庫貝,並且1865年以前的凱古來,所能告訴我們的,不過是較爲簡單物體的——脂肪 (aliphatic) 物體的——成分.至於芳香 (aromatic) 物體,例如 benzoyl, cinnamyl 等等,雖李必虛早有基的學說,然那些基的最後組成,尚完全在黑暗之中;其所以然者,大概係照凱古來所云:——

"要想測定芳香化合物的原子組成,必須考察以下事實:

1. 所有芳香化合物,雖最簡單,也較其對待的脂肪化合物更富於炭 2. 在芳香化合物中,猶之在脂肪物中,有許多同式的(homologous)化合物存在. 3. 最簡單的芳香物體,至少含有六原子的炭. 4. …… 在較爲劇烈的反應中,一部分的炭析出,變爲脂肪化合物,但其主要產物,永爲

芳香的,至少含有六原子的炭(benzene quinone, chloranil, phenol, oxyphenic acid, picric acid, etc)."

輪質爲1825法拉第發現的芳香物體,過了四十年,凱古來纔給牠個結構程式.我們知道C_6H_6可有(1)式;(1)式的兩端二線連合,則得(2)式;凱氏以六邊形表示之如(3)式;又依一炭四價之理,假定六炭原子中間一連線和雙連線相間,如(4)式



凱氏居然能說明凡芳香物體必以六炭爲核仁,此六炭有較爲緊密的結合.自此以後,乃有所謂(閉)環化合物((closed) ring compound),和開鏈或直鏈化合物(open or straight chain compound)的區別.有機化學因卽別開生面.試觀1865以前,人造的芳香物體,幾乎完全沒有,1865以後至於今日,人造的芳香物體,較多於脂肪物體,足見凱氏輪質學說的功勞.

因這學說的原故,1890年德國化學會有廿五週年的慶賀大會,當時凱氏自述的佳話,除上節所載外,尚有一段如下:

"予又嘗旅比國之甘特(Ghent),寓値繁市,街逼窄,晝不見日;顧在化學試驗室,無礙也.一日予靜坐室中,不當意,蓋時方治某書,而思想別有所屬也.乃方移坐爐旁,又入黑甜鄉裏;見夫原子沙數,縹緲離奇,浮動於壁,其節節

玲瓏者,忽而首尾環抱,燆若游龍矣,一霎時間,大夢驚覺,爰如前記之,乘夜出予所得,是爲輪質學說."

261. 有機化學中反常的原子價——炭之原子價,除普通爲 4 者外,自 1892 年起尙有二價的炭之發現,1900 年起又有三價的炭之發現.這些都與有機化學有特別關係,而發現者都是美國人,一是美國芝加哥大學之 J. U. Nef, 一是密西干大學之 M. Gomberg.

本來炭爲四價之說,似乎早有例外.卽如一氧化炭 CO 中炭之原子價,本是一個問題.然必等到 1892 這種例外方在眞正有機化合物中找出. Nef 和其他研究者均認 isocyanides 或 isonitriles R N:C 和爆炸酸化物 (fulminates) RON:C 中之炭爲二價的.自然這些化合物之構造式也可用炭爲四價來表示,但在化學及許多物理性質上總不及用炭爲二價所能說明得圓滿.

至於三價的炭,要以 1900 年 Gomberg 發現的 Triphenylmethyl 爲最好的代表.近來尙有 Conant, Gomberg 自已,和其他,還有 cyclohexyl 和 Thiophenyl 誘導物中含三價的炭之研究.此處不便多述.

總之原子價之反常及不飽和 unsaturation 在有機化學中確是重要問題.例如除二價或四價的 O 或 S 外,我們有一價的 O 或 S;我們有三價的 Sn 和 Pb. 這些有機誘導物,近來似乎也有人發現過

第十六章　李必虛,孛勒,杜瑪等的傳略

262. 李必虛的傳略 (Liebig, 1803--73) —— 李必虛名 Justus, 德國人, 1803 年五月十二日生於 Darmstadt. 他父親做顏料,油類,和尋常化學藥品的生意,有些貨物係自己家裏製造的.因此李必虛幼年時就得着化學上的"庭訓."他又嘗代他父親到貴胄圖書館(Court Library)借書,自己就順着書架上的次序一本一本的去讀.他後來自傳中說:"我十分相信,爲得準確的知識起見,這樣看書是沒有特別用處的,但在我卻因此發達那在現象中思想的才能;那才能對於化學家比對於其他自然科學家尤有關係."他富有獨立精神,少年時卽決意專習化學.一次他被校長責問,他大聲回答道:"我願是個化學家!"

十五歲時,他從一配藥者學徒.他在那藥店裏繼續看書并做化學試驗,愈多愈好,不管那書的或試驗的性質如何.但呆板的配藥事業與他不相宜.他少年時聽人說過取爆炸酸銀(silver fulminate)的法子,心中久以爲奇;此時他自己去做試驗.那知一聲爆炸起來,連他的位置和一部分的屋頂都炸掉了.這與兌飛少年時的故事很相似的(297 頁).於是不到一年,他就離開這配藥店而考入 Bonn 大學.一年後他隨他的教習到 Erlangen.他雖然決意專門研究化學,但迫於當時潮流,

不由得費了兩年工夫去習哲學,他後來提起很覺懊悔. 1840年李氏發表一篇文章,題目是"自然科學之研究."他的說法如下:——

"我自己在一大學過了一部分我的學生生活,在那大學中當代最大哲學家和研究形而上之學的,能使在他左右有思想的少年贊慕傚傚,那時誰能抵抗這個傳染!我也經過這個時代——非常富於言論和思想而非常窮於誠實知識和真正研究的時代;我一生中兩年寶貴光陰就如此費掉了."

他在 Erlangen 入一學生會;因政治上關係,那會爲政府所禁.此時他曉得在德國不能達到他研究化學的目的,乃請 Hessian 府政資助他到巴黎去游學. Hesse Hamstadt 的大公爵知道他的才能,也就答應了他. 1822 年他到巴黎; Gay-Lussac, Thenard, Dulong, Chevreul, Vauqulin 等正在那裏盡力研究.李必虛在巴黎又會見 Runge, Mitscherlich, 和 Rose. 他上堂聽蓋路賽,戴納,和杜朗三人的講演後,將法國的講法與德國的一比,覺得法國的務求真實,而德國的不免虛飾,後來他自己乃力矯此弊.恰好那時 A. von Humboldt 常住在巴黎,很賞識他,將他介紹給蓋路賽.蓋氏讓他在他的試驗室裏工作;二人就同做著名的爆炸酸鹽 (fulminates) 的研究.李氏嘗說:"我後來的一切工作和一切經歷的基礎,都是在那火藥局 (Arsenal) 的試驗室放下的."同時——1822,他十九歲時——

Erlangen 大學贈他學位.

1824 年他回德國, Humboldt 薦他到 Giessen 大學做例外教授 (Extraordinary Professor),那時他纔二十一歲,因為他年輕,其初有些人很不滿意他,兩年以後他升為正式教授(Ordinary Professor).但那時 Giessen 本是個小的大學,薪水很少,化學設備極壞.他乃請 Darmstadt 政府創造一個極有名譽的 Giessen 試驗室.這試驗室的影響,以下分別再講.李必虛一共在 Giessen 大學二十八年,直至 1852,因為工作太勤,教授太勞,他乃改就 Munich 大學之聘.他到那裏雖然仍做化學教授,然而他的條件是專功研究,不擔任講授職務.

先是 1845 年德國政府封他男爵.他在 Munich 時各界更加優待,全歐化學界無不信仰他的.又過了二十年後,到了 1873 年四月十八日他纔死於 Munich, 年紀恰好七十歲.

李必虛的為人,稍遲再與牟勒 (Wöhler) 的一齊講.他的發現和研究本來不勝枚舉;但其在化學上尤關重要者,則有:——

1821 他與蓋路賽試驗爆炸酸鹽;

1825 (?) 他尚不能辨認溴是原素;

1829 他發現並分析馬尿酸(hippuric acid);

1830 他研究 malic acid, quinic acid, roccellic acid, camphor, 和 camphoric acid;

1831 他發現可嘍昉(chloroform);

1832 他與孚勒研究安息酸基,并提出第一個基的學說;他又研究乳酸(lactic acid);

1833 他研究 meconic acid 和其產物;天多精和天多酸(asparagin and aspartic acid);

1834 他又研究酒精,以脫等的成分,有"ethyl"基的學說;又與孚勒同研究尿酸(uric acid);

1831—35 他發現各種酒精誘導體,例如 aldehyde 和 chloral;

1837 他有"acetyl"學說;

1834—41 他研究 mellone, malam,硫犢化合物和其他犢的誘導物;

1839 他成立酸的多價(polybasicity of acids)學說.

此後他特別注意農業化學和生理化學.此處可述者,則有:

1837—41 alkaloids 的反應;

1846—51 動物的產物例如 amino-acids 和 amides 的反應.

李必虛做的有三百十八篇化學上和其他科學上的論文,還有許多與他人合作的不在其內.此外他還有下列各種著作:——1837 有機物體之分析;1840 化學對於農學和生理學之應用;1842 動物或有機化學對於生理和病理學之應用;1843 關於配藥的有機化學便覽;1844 化學通信;1847 化學研究;1855 農業化學之基礎;1856 農學之理論和實習;1859 關於

近世農事之科學信件;1662植物滋養中之化學程序和耕種之自然定律;又從 1831 到 1840 他做配藥雜誌 (Annalen der Pharmacie) 的編輯人; 1840 年後這雜誌改名化學和配藥雜誌(Annalen der Chemie und Pharmacie),他和孚勒同做編輯.他的論文多載在這雜誌中.他又與孚勒和 Poggendorff 編輯純粹和應用化學詞典.

此外李必虛對於化學和其他科學的貢獻,因其關係之重要,須分作以下三節來講.

I. 李必虛在化學分析上的,尤其是有機的,貢獻——以前已經講過,賴若西埃是做有機分析最早的人,嗣後蓋路賽,白則里等又將有機分析逐漸改良.但必等到李必虛發明他的燒爐 (combustion furnace, 1831; 他用 CuO 爲氧化劑),他的苛性鉀瓶(potash bulb)和他的凝結器(condenser)之後,有機分析上所用的器具纔有近世的樣式.李必虛介紹的器具如此簡便,差不多隨便何人都可做這種分析的試驗.要知當世用過這些器具的,恐怕沒有比他自己用過的更多了.這些事情已足使他成個有機化學創造家.他又改良或發現些分析方法,例如用硝酸高汞 $Hg(NO_3)_2$ 法測算尿素 (urea), 用 chlor-platinates 法測定 alkaloids, 用 pyrogallate 法測定空氣.此外他還有試氫猜酸 (HCN) 的法子,分離鎳和鈷的法子,和鍍一薄層銀於玻面的法子.

II. 1826 Giessen 試驗室之成立——1820 年左右,各國幾

乎都還沒有化學試驗室為一般學生用的德國那時化學遠比不上英國或法國的,試驗室更加沒有;弄得李必虛不得已,纔到巴黎蓋路賽的試驗室中練習兩年.雖然,等他回國以後,他就(1826)極力陳請於 Darmstadt 政府,將一個舊營盤改造起來,首先創設一個極有名譽的 Giessen 試驗室.這試驗室雖有種種限制,但因為有了李必虛在那裏,因為有了些莫大發現和發明是在那裏做出來的,於是歐洲各國和德國本國的學生,一齊到 Giessen 去救濟他們的化學知識的飢渴.李必虛代他們訂下一種化學課程,令每人先習定性的和定量的分析,再製備各種有機物體,最後由教授指導着做特別研究.這課程到現在還算是金科玉律.

李必虛與尋常教習不同,他教學生,雖從初步科學教起,毫不憚煩,並一個一個的去教.他又拿自己做榜樣,與學生一齊去工作以鼓勵他們.他教他們如何解決化學問題的方法,但是要他們各自發展其思想,並用獨立的觀察以試驗之.李氏說過:

"我們從黎明工作直到黃昏.浪費時間和游戲,在 Giessen 是沒有的.常常聽着的有個惟一抱怨,乃是聽差的(Aubel)抱怨當他晚上要打掃試驗室的時候,還不能使工作者出去"

這樣努力工作的成績,不消說是將有機化學的基礎打得非常穩當,並連帶的將德國在化學上的國際地位提高了不知

多少!

李必虛的學生多得很,其中著名化學家也不少. A. W. v. Hofmann, Kopp, Volhard, Fehling, Fresenius, Gerhardt, Wurtz, Playfiar, Muspratt, Williamson, Frankland 等,不可不特別舉出. 自有 Giessen 試驗室以後,不但德國,歐洲他處,經他的許多學生將李必虛的精神傳播起來,將 Giessen 的模範仿造起來,於是陸續着也各有相當的試驗室爲普通和專門化學之用.總而言之,Giessen 試驗室乃世界上成立最早,影響最大的化學試驗室,而其創造者就是李必虛.

III. 李必虛在農學和生理化學上的貢獻—— 1840 年以前,李必虛幾乎專門研究純粹有機化學;後來三十年間,他轉而研究農學和生理化學. 在農學一方面,那時 "humus" 學說通行已有百年.據這學說,植物靠土中一種 humus 爲滋養料,而用不着無機物體.這就是說:植物,猶之動物,須用有機物體爲飲料和食料.李必虛纔用實驗的科學方法,證明其不然,並極力將這學說駁倒.他說:

"一切綠色植物的滋養料是無機物質."

"植物靠炭酸,阿莫尼亞,(硝酸),水,燐酸,矽酸,石灰,氧化鎂,和鉀和鐵的化合物;許多植物並需鈉鹽."

"人糞和灰等動物的排泄物,不能將其中有機物質(由直接同化作用)與植物生命發生反應,但間接的由其分解和腐敗程序所生的產物,即將炭變爲炭酸,將氮

變為阿摩尼亞和硝酸,方能發生反應."

"有機肥料含有動植物的殘屑(débris),可用其在土中變成的無機化合物來代替."

這種道理實近世農業化學之基礎.李必盧以前,尚無人有如此直捷了當的說法.他又嘗用礦物肥料將Giessen附近的瘠地變成肥地.然則他在農業化學上不但是理論家,簡直是實驗家呢.

在生理化學一方面,李必盧說明動物的食物,不但須有一定數量,并須有各異種類,或有機物或礦物,且須有相當的比例.他將食物分為生熱的和生肉的兩種,又證明糖質是生成脂肪的.他相信動物身體中的熱,完全以肌肉氧化為來源.所最膾炙人口者,尚有所謂他的"牛肉汁"("beef extract")和"小孩食物"("children's food"). Hofmann 說過:

"如果我們將李必盧在工業上,在農業上,在衛生定律上,所作有益於人類的一切事業統計起來,我們可以相信着直說世界上沒有別的學者生平留下的遺產比他留下的更有價值."

263. 爭勒的傳略(Wöhler, 1800—1882)—— 爭勒名Friedrich,德國人,1800年七月三十一日生於Frankfurt附近之Eschscheim.他父親是個富紳,急公好義,Frankfurt的人無不稱贊他的.爭勒幼年時常從他父親學美術,但在小學校讀書時,並無特別過人的地方.到了二十歲,他父親送他到

Marburg 大學要他習醫,但他自己卻喜歡科學.他所以傾向於科學者,一半靠着他自己的天性,一半也因爲一位告退醫生, Dr. Buch, 做他的榜樣.那醫生此時專門研究化學和物理學.在 Buch 的廚房中,<u>李勒</u>常製備新發現的原素 selenium; 後來 Buch 纔將<u>李勒</u>的這篇論文,在 Gilbert Annalen 中發表.在 Marburg 時,<u>李勒</u>又在自己房中隨便做個試驗室,於是起首做他的著名大工作,綪的研究.他製取或研究綪酸,硫綪酸,和其他綪化合物.他另有一篇論文,也是 Buch 替他在 Gilbert's Annalen 中發表的,告訴我們硫綪高汞 ($Hg(CNS)_2$) 加熱時有所謂"Pharoch's Serpent"的奇怪現象.他此時還不知道<u>兌飛</u>的工作,故他也發現美麗結晶的但非常毒的碘化綪(iodide of cyanogen).

1821, 在 Marburg 一年之後,因慕化學家 Gmelin 之名,他就轉學到 Heidelburg. 他在此雖然兼習醫學,但是到了 1823 年得了學位卽止.他本想上堂聽 Gmelin 的講,但 Gmelin 以爲沒有必要.於是他就在那可憐的 Heidelburg 試驗室中繼續他的綪酸研究.後來 Gmelin 乃極力將他介紹給<u>白則里</u>.

1823 <u>李勒</u>到 Stockholm, <u>白則里</u>與之一見如故,彷彿有吾道不孤的感想.原來<u>白則里</u>已經知道<u>李勒</u>在 Gilbert Annalen 中的論文.<u>李勒</u>對於初到<u>白則里</u>那裏的迴想,有篇紀念文章,以前已經講過 (275頁).他在<u>白則里</u>的試驗室中

先做些礦石分析,爲的是要學白則里的手術❶,這種練習在他後來有莫大用處.別的姑且不提,可是他立刻就發現了鎢(tungsten)的新化合物, tungsten monoxychloride 和 sodium tungstate 或 tungsten sodium bronze. 但是他仍不願丟掉錆化合物之研究.白則里對於這種研究也非常注意,因爲其與氣的學說有關係.同時李必盧正在巴黎做爆炸酸的試驗,發現這酸與錆酸(cyanic acid)的成分恰好相同.爭勒後來的工作,雖然與白則里的有衝突的地方,但白則里是他始終敬愛之人.他們幾乎每月通信,爭勒并將白則里給他的信保存起來,等到1848白氏死後,一齊交於瑞典科學院,共有幾百封之多,這也可見爭勒的精細.

爭勒在瑞典京城不過一年,1824他回到德國,不久卽在柏林工藝學校(Gewerbeschule)當教習共有六年.1827他在此處試驗室中首先將鋁分離出來,二十年後 Deville 又用爭勒的法子大宗製鋁❷; 爭勒又分離了 Be, B, 和 Si; 又分離了 Glucinum 和 Yttrium. 綜計他在柏林六年之間,在 Poggendorff's Annalen 中發表的共有二十三篇論文.雖然,他在此處的最大工作,是1828年他的尿素之合成.這是錆酸錏與尿素分子

❶ 爭勒嘗隨白則里同出旅行,搜集瑞典和挪威的著名礦石.他們途中遇着兌飛.旅行以後,爭勒乃回德國.

❷ Deville 用其所製之鋁,鑄成獎章,一面鑄有拿波侖第三肖像,一面鑄爭勒姓名和1829年字樣,以留紀念.不久拿波侖贈這兩位化學家榮譽勳章(Legion of Honour).

內部之變更,猶之精酸和爆炸酸不同之點,所以也可算作一種同分異性(isomerism).最奇怪的這兩對化合物都是精的化合物,並都與孚勒有直接關係.孚勒在柏林又做尿(urine)的研究.1830年他與李必虛一同發表關於mellitic and cyanic acids的論文.1832年他們又有關於安息酸基(On the Radical of Benzoic Acid)的論文.

孚勒在柏林有許多可敬可愛的朋友,如 Mitscherlich, Poggendorff, Magnus, Rose 兄弟等都是.但從1831年起,他被聘改做 Cassel 地方新設高等工藝學校中化學教授.他一到此處就訂一計畫,創設一新試驗室.1832,他和李必虛聯合做苦杏仁油的研究,證明 Benzoyl 基之存在.他在 Cassel 共有五年.

1836年 Göttingen 大學化學教授 Stronmeyer 病故出缺,孚勒和李必虛同被推舉為候補人,但此席終屬孚勒.他自己在 Cassel 的缺,則由本生(Bunsen)遞補——本生那時是 Göttingen 的 Privot Docent. 孚勒到 Göttingen 之次年(1837),即發現 amygdalin, 研究牠與水的分解,並將分解產物中之氫精酸提出.又次年(1838)他發現 parabanic acid; 他與李必虛有著名的尿酸之研究.從這研究,他們發現了十五個新物體.此後孚勒特別注意無機化學; B, Si, Bi, Cr, titanium, tantalum, cerium, thorium, 和 uranium 他都研究過. 1848 他發現 hydroquinone; 1862 他發現 CaC_2; 1865 他指出有機化合物中矽與炭的類似.他又嘗和 Buff 發現性能自燃之氣體四氫化

矽, SiH_4. 他的研究範圍包括的還有金屬的高氧化物和低氧化物 (per- 和 sub-oxides) 和非金屬氫化物和成鹽質化物 (halides).

從 1836 年起,孚勒在 Göttingen 當化學教授,一直到他死時,共有四十六年.若連在柏林和在 Cassel 而論,幾乎過了六十年的教習生活.他的學生至少也有幾萬.他在 Göttingen 大學時,從各國去跟他學的都有,尤其是從美國去的. H. Kolbe, Th. Scherer, Henneberg, Knop, Städeler, Limpricht, Geuther, Fittig, Beilstein, Hübner, Zöller, 等等,都是他的"高足",後來能發揮他們先生的精神從事教育事業者.他以良師著名,與白則里和李必慮一樣,或者比他們二人還要好些.白氏的試驗室太小,並只收化學已有根柢的學生,李必慮的興趣似乎稍微太嫌專一;但是所有學生到了 Göttingen 以後,無論要習何項化學,目的總可達到.

孚勒生平身體強健,一直活到八十二歲——比李必慮大三歲,又多活九年.他死於1882年九月二十三日.世界各學術機關無一不承認他的偉大事業.他一生所得的榮譽紀念共有 317 種.他生平知足常樂;工作樂,居家樂,交友樂,然而他的終身樂趣,幾乎無日不在化學之中——不是學化學,就是教化學,就是研究化學!

孚勒的論文大概都在 Annalen der Chemie 中發表,早年的也見於 Poggendorff's 或 Gilbert's Annalen 中.據英國皇家

學會的科學目錄,他個人的論文有二百七十餘篇,與李必虛或他人合作的四五十篇;目錄所未載者也還有些.此外他的重要著述,則有:(1)無機化學之基礎(Grundriss der anorganischen Chemie), 1831 年出版,共十五版; (2) 有機化學之基礎, 1840 年出版,有六版;(3)化學分析中的實際練習(Pracktische Übungen in der chemischen Analyse), 1853 年出版,中講他的礦物研究之結果,1861年再版時,改名礦物分析之實例 (Die Mineralanalyse in Beispielen).

他又嘗繙譯白則里的教科書和年報,又與李必虛合編化學詞典,又與李氏同做化學配藥雜誌 (Annalen der Chemie and Pharmacie) 的編輯者.

264. 李必虛和孚勒的個性,交情,和合作——李必虛和孚勒同是德國化學大家,同是有機化學的創造者;他們二人的歷史,至少有一部分是分不開的.但是二人的個性迥然不同.李必虛是個激烈的,爽快的,能代表德國所謂 Feuerfeist —種的人.他富於思想,勇於自信;他在科學上好奮鬥,肯犧牲;他生成是個改革家,也自以改革爲其職志.孚勒則是個溫柔的,和平的人;望之好像沒有生氣;但他有耐心,有堅定的目的,有卓越的識見;常能注意人之所忽.李氏於辯論時不免急躁使氣.孚氏則雖然遇着惡意的攻擊,仍保持不動聲色的態度;可是他善於詼諧,也常能使李氏的意氣平將下去.李氏對於人家稍有錯誤的地方,不肯寬恕,有時不免批評得過火;不過人

家還是敬他愛他.孚氏對於每一問題,必詳加思索並確實試驗後纔去辯論或批評.孚氏善尋人家的錯誤,而絕不令自己有不謹愼之點爲人發現.李氏恰好與之相反,但他卻有"聞過則喜"的特長.

這樣看來,李必虛和孚勒一個好動,一個好靜,一個激烈,一個和平,一個高明,一個沈潛,個性上可算各趨極端了;如何可以訂交如何可以合作呢!然而世界上恐怕沒有比他們二人再好的朋友;化學中恐怕沒有比他們二人的再好的合作!何以故呢!他們富於感情相同;正直無私相同;致力於科學的與實者相同;學問務求徹底者相同.惟其有這些相同之點,和那些不同之點合攏起來,他們纔能互相攜手,互相匡補,一則訂個人生死之交,二則樹化學百年之基.李必虛自傳中說得好:

"從我在Giessen的履歷起首時,我有個大好運氣,即得了一位氣味相似和目的相似的朋友;過了這麼多年,我現在和這位朋友仍然以最熱誠相結合.在我一方面,常傾向於找出單體或其化合物的性格相似之點;在他一方面,有辨識那些相異之點的才能.他的敏銳的觀察,又與美術的細密和一種智巧——能發現研究中或分析中的新工具和新方法的智巧,少數人所能有的——合而爲一.關於尿酸和苦杏仁油,我們聯合工作之成功,常常被人稱贊,這都是他的工作.我與孚勒的聯合,在邁

到我自己的和我們交互的目的上所得的利益,遠非我所能估計;因爲兩學派的特點賴孚勒的合作以聯合之——每派的優點因合作然後有效.毫無妒嫉的,手攜手的,我們努力向前;這一位要幫助時,那一位已經預備好了.我們彼此關係之深更可領會,如果我說出我們許多較小的工作用我們聯合名義者實係一人所作;那是這位送給那位的一些可愛的小禮物."

1817 年十二月三十一日李必虛寫給孚勒的信裏面又說:

"我不能讓今年過去而不使你知我的存在或不以我的至誠祝你的和你的親愛者之幸福.我們不久將不能再慶賀彼此的新年了;但雖當我們死後,並且我們的肉身化爲灰塵以後,那個當我們活着時將我們繫在一處的結子,將使我們留個永久紀念,作爲二人同在一領域中工作,競爭,而不妒嫉,反而始終繼續其最親近的友誼的例子——不甚常遇的例子."

以下進講合作.但在二人合作之前,有一件有趣味的事情和重要的發現,不得不首先說明.當孚勒在瑞典京城白則里的試驗室中做氰酸鹽的研究時,李必虛正在法國京城蓋路賽的試驗室中和蓋氏同做爆炸酸鹽的研究.1822年孚氏已宣布他的氰酸的分析.1823年,以李氏的勇敢,爆炸酸的分析也做了;他於是發現二酸有相同的成分.因爲這個發現,李

氏得個特殊榮幸.這榮幸不是別的,乃他的先生蓋路賽和他合演了一種迴旋跳舞(Waltz)——蓋氏的習慣,用以表示遇着新發現時之狂喜者!原來那二酸的個性,猶之李孚二人的個性,根本上迥不相同,例如一個無毒,一個有可怕的爆炸.然而牠們的成分完全相同!二物而有同一成分者,這是破天荒的例子.所以白則里說這是不合理的;他疑惑李氏或孚氏總有一位錯了.李必虛又拿𨦟酸銀來分析,找出其中所含之氧化銀只有71%,不是孚勒所說的77.23%.於是他自信沒有錯,而認孚氏的分析錯了.等到孚勒重新試驗,結果是77.5%,纔知李必虛用了不純的物質.最後1826年,李氏又重新試驗時,也找出二鹽之成分完全相同.二年後,尿素的合成,更使白則里折服於二物可有同一成分的事實.但必到了1830年,白氏纔創造同分異性(isomerism)一名詞,以表示酒石酸和葡萄酸(racemic acid)的關係.

以上是李必虛和孚勒二人訂交之起點.1829年孚氏給李氏一封信,提議化學上的合作.李氏立刻答應.他們首先合作mellitic acid的研究.其次合作cyanic acid,他們查知此酸與uric acid可互相變更,乃一種最非常的分子內部之變化.這些研究都是一位在Giessen一位在柏林做的.1832孚氏結婚後不過二年,李氏因他妻死心傷,請他到Giessen去合作以安慰之.他們二人就同做苦杏仁油的試驗.那年八月三十日孚氏回柏林後給李氏的信如下:

"我現在又回到我的淒涼之處了.你以親愛之意接待我留我如此之久,我不知我應當如何謝你.當我們得在一處對面工作時,我是何等快樂.

"我附送給你關於苦杏仁油的論文.寫這論文所費的時間,比我所預料的久些.我望你最子細的看一遍,並注意其中的數目和程式.凡你所不愜意者,請你立刻改正.我常覺着這論文有些不盡善,但不能找出在什麼地方."

到了1837,孚勒研究 Amygdalin, 但只知其水化時產物中有苦杏仁油和氫精酸.李必盧乃發現其中尙有糖 (glucose) 之存在:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + HCN + 2C_6H_{12}O_6$$

其次他們又重做尿酸的研究.此酸早經 Scheele 發現; Prout 曾證明爬行動物(Reptiles) 的排泄物中重要者是此物.但李氏和孚氏以前,尙不明白此物之組成和其與各誘導物之關係.原來尿酸很不安定,令人難於捉摸,幸而他們二人有精闢的見解和巧妙的分析,纔爲化學界添出新知識和十五個新化合物.

此後李必盧注意農學和生理化學,孚勒則注意無機化學,二人合作的機會就很少了.綜計他們合作的一共有幾十篇論文,此處不能多講.但從以上幾個例子,誰也可以看出他們合作的結果何等優美.

265. 杜瑪的傳略 (Dumas, 1800—84) —— 杜瑪名 Jean Baptiste Andrée, 法國人, 1800年七月十四日生於 Alais. 他在小學讀書後,十五歲即從當地的配藥師傳學徒,略與李必虛少時相似.杜瑪從此注意化學實驗.又因 Alais 附近有石灰窰,玻璃廠,和陶器,冶金各工廠,他與應用化學有接觸的機會.他後來一生事業,差不多更從此定下來了.但當時 Geneva 的學校很有名,他又有親戚在那裏,所以十六歲時,他就步行到 Geneva, 做 le Roger 的藥房助手.同時他聽 de Candolle 講植物學,聽 Pictet 講動物學,聽 Gaspard de la Rive 講化學.一方面他自己那年也在配藥學生會中講演.他在 Geneva 先研究硫酸化物,察知其中結晶水有一定的比例.其次他測定液體和固體的密度,想從此算出液體和固體原子的容量.等到他的先生 de la Rive 告訴他白則里已經研究過那頭一個問題,又勸他不要研究那第二個問題,他雖然失望但不灰心的說道:

> "第一次我的各種試驗是好的,但不是新的;這一次那試驗是新的,但似乎不是好的.我必須再來試試."

他在那裏又認識生理學家 Prévost. 他們二人就變成合作的好友,用聯合名義發表些生理的論文,例如血液的問題,尿酸的問題,和其他.

那"血液"論文發表時,杜瑪不過纔二十歲.因爲看見這篇論文, 1822 Humboldt 男爵經過 Geneva 時,特意去拜會他,

與他滔滔不休的談起巴黎的事情.他於是纔知道巴黎是化學的中心點,纔知道 Laplace, Berthollet, Vauquelin, Ampère, Gay-Lussac, Thénard, Arago, Cuvier, 以及 Brongniert, St. Hilaire 等都在那裏.於是杜瑪一心一意的要到巴黎去. 1823 他到那裏從蓋路賽學習.這件事情很有趣味,因為差不多同時李必繳也受了 Humboldt 的影響,也到巴黎,也從蓋路賽學習.誰知李必盧和杜瑪常常是敵手.他們有很長久很利害的辯論,但因此格外互相敬愛.白則里也是杜瑪的敵手之一.大概李氏和白氏比杜瑪格外徹底,而杜瑪尤其長於想像和推論.其結果他們二人雖常拿許多事實來駁他,他也不至於怎樣失敗.

且說杜瑪到巴黎後,立刻很受歡迎,以上名人中有好多就與他為友. 1823 年他在多藝學校 Thénard 的試驗室中做 Repetiteur de Chemie, 不久又繼 Rolipuet 的任在 Athenaeum 做化學教授,後來又做 Sorbonne 的化學教授.

1829 年杜瑪首先有篇化學論文,論水和鹽酸對於炭化鈣反應時所生的可以自燃的氣體之性質.那年他的重要論文是: "原子學說上的各點." 他主張分子和原子有辨別,說分子可以再分.他極力贊成阿佛蓋路和安倍的臆說.因為要算分子量,他做了許多蒸氣密度的測定;因為要做這種測定,他發明了一種簡便器具,至今仍常用之.

1827 年他與他的助手 Boullay 一同研究酒精和以脫

的組成(327 頁).他們說明 sulphovinic acid 之生成是硫酸和酒精反應時第一產物,認 compound ethers 與鏹鹽相類似,並成立個 etherin 基的學說(327 頁).1834 年杜瑪和 Peligot 發現木精(wood spirit)中有 methyl alcohol;於是纔有 methylene 和 methyl 二基.那年杜瑪又成立他的代替定律,為有機化學史留一重大紀念.他進而考察,發現三氯代醋酸,並於 1839 年主張狀式學說(335 頁).1840 年他又分狀式為二種,機械狀式和化學狀式.不久他又證明脂肪各酸成一 homologous 系,其中連續二酸各差一原子炭和二原子氫(CH_2).他說蟻酸和 magaric acid 中間有十五個酸質.

杜瑪嘗改良用容量測定氮氣法.1841 他發表他的"炭的真實原子量上的研究."他用子細試驗,證明炭的原子量是 12,不是白則里所給的 12.24.他和許臺所作炭酸氣之合成,是很精密的,以前講過.這些研究引起他與許臺同測定水的組成,又與 Boussingault 同測定空氣之組成.1856—59 年因為要試驗 Prout 的臆說,杜瑪做了幾乎二百個試驗,以測定許多原素的原子量.雖然他對於那臆說所下的判斷未必充分確實,但因此卻證明在各組之原素中,一個原素的原子量是其餘二個的平均數值.這些組也叫 Dumas' triads.

杜瑪嘗測定砒臭基(cacodyl)化合物的程式;嘗研究靛藍和靛白(indigo blue and indigo white),發現牠們的程式;又測定與紅色染料有關之 orcinol 和 orcein 的程式;嘗說明與

黃色染料有關之 picric acid 是 NO_2 的代替產物.他又嘗測定醋酸蒸氣密度之反常,考察酒石酸和檸檬酸之組成,嘗做 naphthalene 和 mustard oils 的分析,又與 Pellitier 同研究 alkaloids 的組成.還有其他工作,不勝細述.到了 1878 年他尚有篇最後論文,論銀之納氧 (Occlusion of Oxygen by Metallic Silver).

杜瑪晚年重新做生理化學上工作.他研究各種動物的奶和血液,找出動物和植物中氮的化合物,如蛋白質, casein, 和 legumin 之例,之類似.關於發酵問題和動物身體中油脂之生成問題,杜瑪和李必虛很有辨論.在第一問題中杜氏占了優勝,在第二個中李氏優勝於他.

杜瑪的著述也很好.1824 他到巴黎不久,卽與 Broigniart 和 Andouin 創辦自然科學雜誌(Anhales des Sciences Naturelles). 他的名著"工藝上應用化學通論"(Traite de Chemie Appliquée aux Arts) 共有十二本,第一本係 1828 年,最後一本則二十年後,出版.1838 他有"化學哲理的講義"(Leçons sur las Philosophie Chimique)行世.1814 他與 Boissingault 合著的 Essai de Statique Chimique der Etres Organisés 中,講動物和植物的交互作用非常詳晰,尤其特別者是從化學觀點上講的❶.杜瑪著作許多當代名人傳贊——Pelouze 的, Balard 的,解剖家 St. Hilaire 的,

❶此書中有些見解係由李必虛的工作得來,但作者並未充分允認,所以李氏大起責難;杜氏也始終無以自解.論者惜之.

物理家 De la Rive (Geneva 的化學家之子)的, Count Rumford 的, V. Regnault 的,他的朋友 Boussingault 的.杜瑪又和他人徵集並編訂賴若西埃的全集. 1869 他在倫敦化學會有 Faraday Lecture 從 1840 年直至他死的時候,他是 Annales de Chimie et de Physique 編輯人之一;他的論文大概載於其中.他又創辦法國科學聯合會,與英國的 British Association of Sciences 彷彿.

最奇怪者,自十八世紀後半到十九世紀上半,巴黎正是世界上純粹科學的中心,然而法國的一般化學試驗室,建設得非常的晚.只許在巴黎有自備試驗室.他的試驗室又偏不收學生;[illegible] Stas, Melsens, Leblanc 的研究,多在那裏做的.可惜 1848 年革命事起,他竟因不能供給試驗室的費用要將他停閉!

從 1848 年"二月革命"時起,到 1870 年普法戰爭時止,杜瑪,猶之法國其他一些化學家,以大才加入政治生活.他作過上院議員,教育次長,農商部長,巴黎市政廳長,和造幣廠總理.當擔任這些職務時,他嘗實行他的應用科學的政策,將教育,實業,巴黎市街燈火之供給,和水之宣洩等事大加改良.他又嘗做各種委員會的委員,因之對於 1857 年法國的蠶病和 1873 年葡萄害蟲之災,多所救濟. 1870 年以後,他脫離政界,專從事於實用一方面的科學.他始終精力不衰,直至 1884 年四月十一日在 Cannes 稍病而死;享年八十四歲.

杜瑪是個改革大家,早年已經得志.他的各項事業成效卓著.但他還有一種遺憾,這可從他給他的朋友信中看出:

"我的生平曾經分別效力於科學和我的國家.我事願曾專做科學的公僕.……僅限制我自己於科學事業者,我的快樂將會多些,我生平的憂患將會少些,並且對於眞實,我或者會有更大的觀念."

我們如果想像那二十年間他的許多教授和試驗的工夫不免爲政治生活,雖然那生活是有良好結果的,佔去,自然相信這些話說得有理,並替他可惜.杜氏之篤愛科學,更可於他的名言見之:

"眞實自己是充分的優美,値得抽象的,純粹的崇拜;科學的天職是充分的高尙,儘可滿足無上智慧者之慾望,他的田野是充分的廣大,足夠供給一切工夫者以收穫;有些人割取豐富的莊稼,有些人收拾遺下的穀子;但是每一割取者或收拾者各享受其所得,在科學界中利益是均霑的;又天才者所燃之火炬,雖當其火焰一處一處的傳遍全世界時,也不熄滅."

杜瑪既然這樣重視科學,科學也無負於他,猶之無負於任何他人.他得有 The Grand Cross of the Legion of Honour,又得有 Knight of the Prussian Order. 英國皇家學會嘗贈他 Copley 獎章.倫敦化學會嘗贈他第一個 Faraday 獎章.其他科學榮耀他所享受者很多.然則杜瑪在科學界所佔的地位

可想而知.

266. 勞倫和蓋哈的傳略 (Laurent, 1807—53; Gerhardt, 1816—56)——1830—53年左右,法國有二位化學家,一位叫勞倫,一位叫蓋哈.二人之出處,境遇,和化學上的觀念,非常相似.但勞倫尤長於分析和試驗,能供給事實和左證;同時蓋哈之天才尤長於歸納和理論.他們通力合作,互相補助,以求達共同之目的,好像李必虛和孚勒一般.

勞倫名 Auguste, 生於 La Folie, 先習商業,後入巴黎礦務學校,畢業後爲工程師.1831做中央工藝學校的 Repetiteur, 杜瑪在那裏教他有機分析.他又盡其積蓄自立個試驗室,但不久就離開那裏.1832 他從煤膏 (coal tar) 發現十炭稠輪質 (naphthalene), 測定其成分; 1835 發現 anthraquinone; 1836 phthalic acid; 1837 adipic acid; 1840 piperine. 勞氏嘗從十炭稠輪質製取氯代,溴代,和 NO_2 代產物,同時察知有鹽酸,溴酸,和硝酸的生成.這是1836—37他的核仁學說 (333 頁) 的胚胎.1839—48 年左右,他在 Bordeaux 做化學教授,但對於此處試驗室極不滿意.他的工作當時未受一般的承認.後來他認識蓋哈.因爲願與蓋哈在一處工作,1846年他乃就巴黎造幣廠的職務.他死時 (1853) 不過四十六歲.他能辨分子,原子,和當量;對於當量和對於選擇化合重或程式,他也各有特別見解;下章當再分別的講.

蓋哈名 Charles Frédéric, 1816 年生於 Strassburg. 他個人

的歷史很奇怪.他嘗就學於 Karlsruhe 和 Leipzig; 十八歲時入他父親的白鉛 (white lead) 廠,不相宜;去入海軍,又不相宜;到 Giessen 從李必虛學化學,不久又變計再入父親的工廠;不到一年又與他父親爭執,去到巴黎.在巴黎 Chevreul 的試驗室中蓋哈與 Cahours 同做揮發油的工作. 1839 年蓋哈發表他的渣餘學說(344 頁).他對於勞倫的核仁學說也有一部分的貢獻. 1841—51 他在 Montpellier 做化學教授.但他在那裏,猶之勞倫在 Bordeaux, 深感於試驗室設備之壞和環境之不宜,故決計辭去.他嘗在巴黎設一化學實習學校,他對於此校也極有希望,那知經濟上大大失敗. 1853 他有四狀式學說. 1855 他在 Strassburg 做化學教授.此時他在化學界纔佔一著名地位,不過次年他就死了.他嘗將炭,氫,氧等的原子量折半,因之許多有機化合物的程式也隨之折半,下章當詳細的講.此外他還有以下的發現: 1842 quinoline; 1844 homologous series; 1845 anilides; 1851 acid chlorides; 1852 acid anhydrides.

267. 費慈的事略 (Wurtz, 1811—94) ——費慈名 Charles Adolphe; 法國人, 1811 年生於 Strassburg 附近之 Wolfesheim. 他嘗與蓋哈同學;先在 Giessen 做李必虛的學生,後到巴黎做杜瑪的助手.不過他的機遇比蓋哈好得多.自 1853 年起,他在醫藥學校(Ecole de Mèdecine) 繼杜瑪的任做教授終其身 1866—75 年又做醫科學長(Dean),將習醫學生的化學程度和生理學程度提高. 1875 年他又兼 Sorbonne 有機化學教授之

職.他是法國化學會發起人之一,嘗做該會第一任書記.1867他做法國科學院的會員,1883做該院院長.他是1894年死的.

1847費慈嘗發現 $POCl_3$; 1849 methyl amine; 1856 glycol; 1859 ethylene oxide.他嘗於1848研究 alkyl isocyanates 生成 amines 的反應,1855研究鈉和 alkyl halides 的反應,1866研究 aldehydes 還原爲 alcohols 的反應;1872研究那"aldol condensation".

他的重要著作有1869年純粹和應用化學辭典,其緒論則有單行本,名爲化學原理之歷史(Histoire des Doctrines Chimiques).在此作品中他就開宗明義的說道:"化學乃法國的科學"(La Chemie est une Science Fran aise)!這話雖然過火,然當時法國在科學上的地位和費慈的愛國心,實足動人感想.他的化哲講義(Lécon de Philosophie Chimiques, 1864)和原子學說(La Theorie Atomique, 1879)也很受歡迎.

268. 侯夫門的傳略 (Hofmann, 1818—92) —— 侯夫門名 August Wilhelm, 德國人,1818年四月八日生於Giessen.十八歲時他入 Giessen 大學,先習哲學和法律,數年後因受李必盧的影響,總專習化學.他是李氏的得意學生.1841他得博士學位;1843做李氏的助手.1845年他初在 Bonn 大學就助教授之職.那時侯夫門對於農業化學的工作,頗受英國人的稱贊.恰好倫敦新設化學專門學校(College of Chemistry) ❶,想

❶ 此校設在 Oxford Street 南頭,近 Regent Street 北口

聘一位與李必達有密切關係的人做教授.李必虛提出侯夫門, The Prince Consort 極力贊成,於是從1855到1864,侯氏在英國做化學教授幾乎二十年.他的熱心教育和善於激勵學生去研究的精神,略與他的先生相似.他的學生和合作者很多;就中有Abel, Nicholson, Mansfield, Medlock, Crookes, Perkin, 等等.所有他對於 amines, NH_4 化物和 PH_4 化物的著名工作,都是在英國做的. 1864 他被 Bonn 大學之聘回德,次年又到柏林大學繼米學禮的任.他在此二處設有二個很好試驗室,為一般練習之用.這也可見他有組織之才.他在柏林繼續工作,幾乎三十年,直至1892年五月五日乃死.

當在 Giessen 時,侯夫門已起首研究生色精 (aniline).此後他終身的工作,大部分都與此物有關係.他雖未在工廠中過生活;但他始終所作的有機化學之研究都是煤膏工業之基礎.他的重要貢獻,有1843生色精的組成;1850第一,第二,第三,和第四錏化物的取法; 1863 發現 hydrazobenzene; 1864 發現 diphenylamine; 1866 sonitriles from chloroform and amines; 1868 myrosin, mustard oil, 和 formaldehyde. 他所製取之染料有 chrysaniline, 1862; alkyl rosanilines, 1867—75; magdala red, 1869; chrysoidine, 1877. 還有那第一種煤膏染料 aniline purple or mauve 是1856年他的助手老 Perkin (見二十二章他的傳略中) 發現的.

侯夫門的著述有近世普通化學,有李必虛,字勒,杜瑪,費

慈等名人列傳.他是德國化學會的發起人,並做過該會會長多年.

269. 威廉生的傳略(Williamson, 1824—1904)——威廉生名Alexander William, 1824年五月一日生於倫敦.他幼年時身體很弱,後來雖然好些,可是一雙眼睛永遠無用,一雙肩膊永遠無力.他嘗游學德國和法國.他父親本來要他習醫,但他自己對於化學尤有興趣.他先從格米林,後從李必虛習化學,最後又從Comte習算學.嘗在巴黎時,威廉生與格蘭亨姆(Graham)相會,當年(1849)遂在倫敦大學本校(University College, London)做他的同事.威廉生其初擔任的是實驗化學教授,同時那裏的化學主任是格蘭亨姆.但他有時替格氏出席講演,頗受學生歡迎. 1855 格氏辭職時,他乃繼格氏的任,直至1888他自己辭職時,他的繼任者就是Ramsay.從1849到1888威廉生在倫敦大學中做化學教授者一共三十八年.他的化學上貢獻最重要者是關於醚的組成(348頁).這種研究不但對於有機化學,即對於物理化學,也很有影響.他認化學反應是動的不是靜的.他嘗兩次被舉為化學會會長,又嘗做皇家學會的"國外書記"十餘年.他死於1904年五月六日.

270. 考勃的傳略(Kolbe, 1818—84)——考勃名Hermann,德國人,1818年生於Göttingen附近之Elliehausen.十四歲時他入Göttingen Gymansium,二十歲時入Göttingen大學,從孚勒習化學.自1842他發表他的第一種研究,醋酸之合成,以

後四十年間,他在有機化學上有許多試驗的和理論的工作.1842 他到 Marburg 做本生(Bunsen)的助手;在那裏他自然學得氣體分析方法.恰好 Playfiar 在倫敦正做大氣分析的研究,請他去做助手,他乃於 1845 到倫敦,就在此認識弗蘭克倫(見下節).二年後他帶着弗蘭克倫回 Marburg.不久他被聘到 Brunswick 擔任編輯事宜.1851 因爲本生改就 Breslau 之聘,考勃乃到 Marburg 繼本生的任.他在那裏是個著名的好教習.他的教授法與李必虛的相似,使學生用試驗考證他們自己的思想,其成效也極好.他的學生也做些很有價值的研究.自 1863 直至他死的時候,他做 Leipzig 大學教授,凡二十一年.他死於 1884 年十一月二十五日.當他到 Leipzig 不久(1868),他就定下計畫去創建一個大規模的試驗室.他的有機化學教科書和其他著作,都很有價值.他對於他人工作認爲不滿意者,反對得非常嚴厲.

271. 弗蘭克倫的傳略(Frankland, 1825—99)——弗蘭克倫名 Edward,英國人,1825 年一月十八日生於 Lancaster 附近之 Churchtown.他少年時卽喜歡自然科學,他的父母乃讓他習醫.當時習醫的惟一門徑是入配藥店練習.他在一配藥店裏過了五年之後,纔到倫敦,從 Playfiar 習化學.在那裏他遇着考勃,1847 就隨他到 Marburg 入本生的試驗室.那時李必虛在 Giessen 正負盛名,弗蘭克倫乃於 1849—50 冬天到那裏去.因爲李必虛很稱贊他,他回英國後,遂於 1851 在 Owens

College 任教授之職.六年後他改就倫敦 St. Bartholomew's Hospital 中的教習.到了 1893 他的名譽很大,於是就繼法拉第的任做皇家講學社中的教授.二年後又繼 Hofmann 的任做皇家礦務學校(Royal School of Mines)和皇家化學專門學校(Royal College of Chemistry)中的教授.他嘗做英國化學會會長,嘗得過皇家學會的 Copley 獎章.1899 年八月九日他死於瑞威.

他的重要貢獻有:1849 年 hydrocarbons from zinc alkyls; 1849—64 金屬有機化合物; 1853—60 所謂"飽透力量" "saturation capacity" 即原子價的學說(361 頁);1864 acetoacetic ester 的組成;和其他.

272. 凱古來的傳略 (Kekulé, 1829—96) —— 凱古來名 Friedrich August, 德國人, 1829 年九月七日生於 Darmstadt. 因為要習建築學,他纔於 1847 年入 Giessen 大學,但不久就受李必虛的感應改習化學.他嘗到巴黎過了一年,到瑞士過了一年,又到倫敦過二年.當在法國時他嘗聽杜瑪的講,又與盍哈相友善;在英國時與威廉生和歐德林相友善.1856 年他回德國,在 Heidelberg 做講師.次年他於蓋哈的狀式之外,添上沼氣狀式.又次年,1858, Ghent 大學聘他做化學教授;他在那裏過了十年.從 1869 到 1896 他改做 Bonn 大學的化學教授,一共二十七年.當他在 Ghent 大學時,他的工作異常勤苦,他的才力異常發達,其結果則有 1858 年一炭四價的學說和

1867年輪質學說(見368頁).那輪質學說乃"全部有機化學中所能找出的絕妙預言."可惜1875以後,他的精力漸衰.他的先生李必虛說過:"願做化學家者必須預備犧牲自己的健康."凱古來可謂實踐此言了!要知他到了1896年七月十三日纔死,已經及身看見構造化學的成功.然則凱氏不大可自慰嗎!他是Annalen der Chemie的編輯者;也是1859—67出版的四卷有機化學教科書的作者.

273.庫貝的傳略(Couper, 1831—92)❶——庫貝名Archibald Scott,蘇格蘭人,生於葛拉斯科附近之Kirkinhilock.很奇怪的他嘗輪流在葛拉斯科和Halle兩大學習哲學,後來忽然到巴黎從Wurtz習化學.在巴黎實驗室中不久,他就起首做特別研究.1858年之初,他雖將其論文"關於化學上的新學說"(On a New Chemical Theory)送於法國科學院,此論文一定在那年五月十九日以前——此處日日頗有關係——已到Wurtz手中,可惜他遲疑未將牠發表.等到七月間杜瑪方代他在Comptes rendus中登載出來.同時凱古來的著名論文卻早於那年五月十九日在Liebig's Annalen中出版了.

庫貝實在不幸得很.在他的論文發表後不到數月,他就生病.不但如此,正當養病的時候,他又受神經刺激之症,以致終身不能恢復健康.他自此家居,賴其慈母愛護,直至1892背

❶參閱Irvine: "Scotland's Contribution to Chemistry",見Chemical Education, Vol. III, Dec., 1930.

寂寂無聞,其論文誰也忘掉了;而凱古來卻因性質既然相同時間先後又幾乎相同之論文,獨享大名,備受歡迎.亦可謂有幸有不幸矣!

先是大家對於庫貝的水楊酸 (salicylic acid) 的實驗多不相信.最近數年前德國化學家 Richard Anschütz 重做這些實驗,證明其可靠.他於是子細考察起來,又得 Crum Brown 教授之助,纔知道並承認在構造學說上,庫貝的功勞的確不在凱古來之下.

第十七章　酸質之多價;原子,分子,當量,或程式之辨別或選擇;蒸氣密度之測定

274. 多價酸質的學說 (theory of polybasic acids) ——多價酸質的學說,一方面與酸的氫學說,一方面與分子量和當量,多有連帶關係.因酸的氫學說,得了多價酸質的學說,乃有最後的左證,乃能堅世人的信從;酸的分子量和當量,往往依其鹽基價 (basicity) 而有變遷.再者,多價酸質的學說的基礎,係在有機和無機兩部化學上建築的.所以牠在化學史上,尤佔一特別地位.

當 1834—40 以前,化學家往往認所有酸質都是一價的 (monobasic).這有兩個原因:第一,關於當時酸和鹽之成份的觀念;第二,關於原子量的統系.先講第一原因:當時之所謂酸,乃今之所謂無水酸,即非金屬氧化物.當時之所謂鹽基,乃金屬氧化物.今之酸質,在當時認爲 "hydrated acid," 即非金屬氧化物加水.這種水分,後來叫作"鹽基性水"("base water"),因其當生成鹽類時被"鹽基"("base")换置的原故."鹽基價"("basicity")一名詞,即由此引出;一酸的鹽基價,乃其與鹽基化合成鹽之程度.當時將此水分完全概括於結晶水中或溶液水中.至於第二原因,當時格米林和白則里的統系,既不能定水的程式當作 HO 或 H_2O,又使鹼金屬的原子量二倍於

今值,以致一價和二價的金屬幾無區別——其實此時尙完全說不到原子價的概念.由以上兩個原因,所以假定中和鹽含一當量的酸和鹽基,如 $KO{\cdot}SO_3$, $AgO{\cdot}SO_3$ 之例.又假定酸性鹽爲一分子中和鹽和一分子(有水)酸,鹽基性鹽則爲一分子中和鹽和一分子鹽基相合而成.在酸性鹽之例,如硫酸氫鉀,本係 $K_2O{\cdot}SO_3+H_2O{\cdot}SO_3$, 若不管其中的水分,卽逕將牠歸於結晶水裏頭,則變成 $K_2O{\cdot}2SO_3$,這個酸性鹽中的所謂硫酸(卽無水硫酸),乃其中和鹽 $K_2O{\cdot}SO_3$ 中的二倍,故有 bi-sulphate, bi-carbonate 等名詞.

在有機化學中,當時通行的有同樣道理.例如醋酸,當日寫作 $C_4H_4O_2$, 其含水酸(hydrate, 卽今之醋酸)爲 $C_4H_6O_2+H_2O$. 草酸當日爲 C_2O_3, 其含水酸乃一結晶物體(今之不含水的草酸),爲 $C_2O_3+H_2O$. 安息香酸(benzoic acid)當時爲 $C_{14}H_{10}O_3$, 其含水酸(今之安息酸)爲 $C_{14}H_{10}O_3+H_2O$.又各酸質的分子式,係從其鹽——尋常用銀鹽或鉛鹽——的成分測定.因銀和鉛金屬的原子量都是今之二倍,其結果所有一價(monobasic)酸質的分子式,也都是今之二倍.二價(dibasic)酸質的式,略與今式相同.自則里測得檸檬酸(citric acid)的銀鹽爲 $C_4H_4O_4+AgO$, 故謂 $C_4H_4O_4$ 爲檸檬酸, $C_4H_4O_4+H_2O$ 爲其含水酸.要知酸質旣不限於一價的或二價的,欲測定其分子量,卽不能藉中和一當量鹽基的酸爲不易的法則,而必預先知道此酸之鹽基價.況在有機化學,不似無機化學中,眞正無水酸

往往絕對不能存在,則當日的觀念,當然很不適用.

275. 格蘭亨姆的傳略 (Graha[illegible] -69) ——格蘭亨姆名 Thomas, 蘇格蘭人, 1805 年十二月二十一日生於葛拉斯科 (Glassgow). 他幼年在中小學校讀書時即知勤學, 但無大過人處;十四歲他入葛拉斯科大學,從湯姆生習化學.他二十一歲大學畢業後,他父親一定要他做牧師,但他決心研究科學;弄得他父親,本來是個商人,竟不肯供給他學費!他到愛丁堡 (Edinburgh) 大學從 Dr. Hope ——鍶的發現者——習化學,同時用功數學和物理學.此時他全靠他母親和他姊妹的接濟.二年後他回葛拉斯科,做私塾教習,教算學,又自己預備個小試驗室,好做化學試驗.但不久,1829 年, The Mechanics Institute 請他做化學講師❶, 1839 年, The Andersonian 大學又請他做化學教授,凡七年. 1833 他所著化學大綱出版,後來又經 Otto 和 H. Kolbe 譯成德文.格蘭亨姆在 Andersonian 大學七年的中間,更有許多偉大貢獻. 1833 他有"關於砒酸化物,燐酸化物,和各種燐酸"(On the Arseniates, Phosphates, and Modifications of Phosphoric Acids) 論文; 1836 他有"水為鹽之成分" (Water as a Constituent of Salts)論文.前一論文如此重要,以下當分別細講.後一論文也很有趣,大概係論硫酸化物中的結晶水.例如尋常硫酸銅含五分子結晶水,硫酸鋅含七

---

❶ 繼 Dr. Clark 的任; Clark 乃發明使硬水變軟法的人,此時被聘爲 Aberdeen 大學化學教授.

分子結晶水,成 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. 但其中各有一分子結晶水,不像其餘四分子或六分子之易於失去,而且此等結晶水中每有一分子水可被硫酸鉀等代替,成爲 $CuSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4(?)H_2O$ 和 $ZnSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$. 所以格氏有認那可被代替之一分子水爲各該鹽中一成分的觀念.這篇論文雖然是 1836 年纔發表的,其實 1834 他已有這個觀念. 不但如此,1827 他已察知氯化鈣爲使酒精減水最好之劑,並知氯化鈣(猶之氯化鋅或鎂,或硝酸鈣或鎂)與酒精成一種化合物,其中之酒精有結晶水的作用.

1837 年倫敦大學本校 (University College, London) ——那時新成立之倫敦大學——中化學教授 E. Turner 死了,該校聘格蘭亨姆繼任.格氏在該校凡十七年,很受學生歡迎.他本非長於口才的教習,但他的熱心,他的精細,他的科學方法,不得不令人佩服.同時他在倫敦大學繼續他的特別研究直至 1854 年.自 1854 直至 1869 年九月十六日他死的時候,格氏擔任造幣廠總理❶.他對於該廠如此盡力改良,以致停止其特別研究者凡六年.1860 年後他又有些論文發表.他死前不久尚有一篇論文,論氫氣有金屬的性質,並介紹 hydrogenium 一名詞.

格蘭亨姆自二十一歲以後,即成一個物理化學家;腦中

❶ 倫敦造幣廠總理乃科學界中一個最高位置,始終都是給科學大家擔任,如牛頓和侯夫門一流人物

常常思索的無非理化現象,手中也不停的試驗或記錄其結果和推論.1826年他的第一篇論文就是關於氣體被液體之吸收.1828他又論液體吸收蒸氣之量,證明液體之沸點愈高者吸收之量亦愈多.同年他又證明過飽透溶液中,若有氣體溶解,則有結晶體析出.1831他有"關於氣體播散之定律"(On the Law of the Diffusion of Gases);其實從1829他已研究這個問題,不過二年後他纔完全成立所謂"格蘭亨姆的定律"——氣體播散之速率與其密度之平方根有反比例.1846他有氣體運動的論文,論密度,溫度,毛細管等與氣體運動速率之關係.

從氣體想到液體,本極其自然的事.於是1849格蘭亨姆有"關於液體之播散"的論文.從這種研究,十餘年後又引起他的絕大發現.1861年格氏因各化合物在溶液中播散的快慢大不相同,察知物體質點的狀態可分爲晶體(crystalloids)和膠體(colloids)兩種.不但如此,他既發明了dialysis的法子,又自己發現了矽酸,鎢酸,鉬酸,氫氧化鐵,氫氧化鉛等可溶膠體.我們現在的膠體化學乃格蘭亨姆開闢的新世界.老實講罷,膠體和晶體之區別,他當日本叫作"物質的兩世界"(two worlds of matter)呢!

1863年以後,格氏又重新研究氣體.那年他有"關於氣體之分子移運"(On the Molecular Mobility of Gases)之論文.他用薄層之人造石墨試驗氣體之如何通過小孔.1866他又

論橡皮之如何吸收氣體.1867—69他先試驗氣體能否通過紅熱的金屬薄膜(得負結果),又研究氣體被金屬之關閉(occlusion).他察知palladium在紅熱時能關閉900倍,在常溫時200餘倍,他自己容量的氫氣.於是1869年他有hydrogenium的說法.可惜那年他就死了!假使"天假之年,"他一定還有別的貢獻!

格蘭亨姆為人溫和恬靜,與包宜爾頗有相似之點,其思想之精闢,識見之卓越,和純粹研究的態度,二人也非常相似.他是熱心發起英國化學會之一人,所以該會1841年成立時公舉他做第一任會長.1833愛丁堡皇家學會因為也發現"氣體播散之定律,"贈他Keith獎章.他從1836做皇家學會會員後,曾得過該會的兩個Royal獎章;一個因為他的"鹽之成分"(Constitution of Salts)的論文,一個因為他的"氣體之分子移運"的論文.最後1852他又得該會所贈的Copley獎章.總而言之,在近世物理化學中,格蘭亨姆可算一個老前輩;他的工作,世界各國無不承認其有非常價值.最特別者,他試驗時每用極其簡單的器具,然能發現極其重要的發現!

276. 格蘭亨姆的磷酸研究 —— 我們現在知道的磷酸有三種,而其鹽的種類亦不止此數;牠們彼此的關係,可分作四條來講:——

(1) 從正式磷酸為起點:尋常商業上的正式磷酸係濃漿液體,中含有水.熱至150°,則得該無水酸,凝為固體,熱至

220—250°，該酸失去水分，變為焦性燐酸；熱至 400° 左右，再有水分失去，變為異性燐酸.

(2) 從正式燐酸鹽為起點：第二正式燐酸鹽 (secondary normal phosphate, M_2HPO_4) 加熱後，變焦性鹽，第一的則變為異性鹽.

(3) 從異性酸或焦性酸為起點：二酸水溶液都不甚安定.在常溫時，各漸漸變為正式酸，煮之更快.

(4) 從異性鹽或焦性鹽為起點：異性鹽的水溶液，與酸同煮，變為正式鹽.惟焦性鹽的水溶液，雖被煮不受影響.然如溫度較高，亦可變為正式鹽.這兩個反應，與第二條中的反應有平衡.

且說尋常正式燐酸鹽，$2Na_2HPO_4$，等於 $2Na_2O{\cdot}P_2O_5+H_2O$. 焦性燐酸鹽，$Na_4P_2O_7$，等於 $2Na_2O{\cdot}P_2O_5$. 前者比後者只多一分子水，又前者失水後變為後者.然當時則將此水分包括於結晶水中，故當二化合物為同分異性的 (isomeric). 但所認為不解者：第一，尋常燐酸與硝酸銀二液相合，生黃色沈澱，這是 Marggraf 1746 年早已知道的，而格蘭亨姆的同鄉同時人 Clark，當 1827 年，因為要取無水燐酸鹽，就發現了尋常燐酸鹽失水後，與硝酸銀所生的沈澱卻是白色.第二，尋常燐酸鹽液本稍有鹼性，加中和銀液生沈澱時，溶液居然變為酸性.這個奇怪現象，看起來與 Richter 的規則不合.多謝格蘭亨姆！他有獨到的見解；他能辨認正式燐酸外有所謂焦性燐酸；他

能知道二鹽的主要區別,在乎水分;又知道這水分是"鹽基水" ("base water") 或化合水,而不是結晶水.因爲一物體的結晶水失去時,其化學性質不變;但若化合水失去,則此鹽可變爲彼鹽.他認酸不是從前的非金屬氧化物,而是此種氧化物與某量水的化合物.依同理,格蘭亨姆又發現異性燐酸;於是能使蛋白質凝結的現象 (1816 年白則里觀察出來的),方纔明白.此外格氏又證明燐酸, $P_2O_5 \cdot 3H_2O$, 中有三分子水,可被三分子鹽基換置; 如 $P_2O_5 \cdot 2H_2O \cdot Na_2O$, $P_2O_5 \cdot H_2O \cdot 2Na_2O$, 和 $P_2O_5 \cdot 3Na_2O$. 又任擇一種燐酸,用氫氧化鈉或炭酸化鈉熔之,則依鹼質之比例爲 1, 2, 或 3, 都得異性,焦性,或正式鹽.他的判斷,是異性酸中有一個可以換置的氫原子,故名爲一價的 (monobasic); 焦性酸中有二個,故名爲二價的 (dibasic); 正式酸中有三個,故名爲三價的(tribasic).他的程式是

$$\dot{H}\,\overset{\therefore}{P} \qquad \dot{H}_2\overset{\therefore}{P} \qquad \dot{H}_3\overset{\therefore}{P}$$

異性燐酸, 焦性燐酸, 正式燐酸.

這是沿用白則里的兩性(dualistic)符號,式中的(·),代表氧原子.又用 Gmelin 的當量統系,P的原子量是今之二倍,O 的只是一半.故 $\overset{\therefore}{P}$ 與今之 P_2O_5 相當;$\dot{H}$ 與今之 H_2O 相當;$\dot{H}_2$ 和 $\dot{H}_3$ 分別與 $2H_2O$ 和 $3H_2O$ 相當;$\dot{H}_3\overset{\therefore}{P}$ 則與今之 $2H_3PO_4$ 相當.餘類推.

格蘭亨姆又證明各種砒酸性質,與燐酸的性質相似,故可適用同理.他的論文,"關於砒酸鹽,燐酸鹽,和各種燐酸."係

在1833年 Philosophical Transactions 中發表的.從此鹽基價乃起首有正當的意義.

277. 1837 李必虛和杜瑪對於檸檬酸的研究 —— 其初李必虛和杜瑪對於基的學說,爭論甚烈,到了1837杜氏始被李氏學說所屈服.於是二人訂共同研究之約,想將格蘭亨姆的燐酸研究,推廣到有機化學.那知訂約後不到一年,他們又散了伙!可是在這短時期中,二人合做了一篇重要論文,原來白則里給檸檬酸鹽個程式 $3(C_4H_4O_4+MO)$.但熱至某溫度(190°)時,此鹽失水,而毫不似有組成上的變遷;足見這鹽的程式,本該是$(C_{12}H_{10}O_{11}3M_2O)+H_2O$.所以李杜二氏謂檸檬酸是 $C_{12}H_{10}O_{11}\cdot 3H_2O$,其無水鹽是 $C_{12}O_{10}O_{11}\cdot MO$.這樣看來,豈不是一個中和鹽中,三分子鹽基只配一分子酸嗎!白則里說這是"不可思想的" ("Unthinkable") 事.他以為那無水鹽或者是 $2(C_4H_4O\cdot MO)+(C_4H_4O_2\cdot MO)$ 所成.但是李必虛能證明檸檬酸有與燐酸相似之點——二酸各有三種鹽的生成.

278. 1838 李必虛對於多價酸質的研究 —— 1837年後,杜瑪對於多價酸質不再工作,而李必虛個人,則繼續研究檸檬酸鹽和 tartaric, cyanuric, comenic, meconic 等酸的鹽類,並判斷牠們都是多價酸質.他的多價酸質的標準,是含有二個或以上鹽基的鹽的生成.例如酒石酸中加氫氧化鈉與氫氧化鉀的混合液,使之中和,則得雙鹽,與其每一單鹽不同;故知酒石酸為二價的.但此法對於硫酸,則不適用.因用氫氧化鈉

和氫氧化鉀混合液使之中和硫酸時,則得二種互異的鹽.故李必虛仍照從前,認硫酸爲一價的.此外他尙有別的錯誤.但是他有連帶的判斷,卻很正當,以下可分別述之.

第一.李氏說酸和其鹽不當用異式來表示.照兩性學說,譬如硫酸,可用 SO_3 式,而其鹽必用 $SO_3 \cdot Na_2O$ 或 Na_2SO_4 式.這猶可說硫酸中原有水之存在,SO_3 不過是無水的硫酸.然而有機中無水——指氫和氧——的酸質往往不能存在.那末,舉檸檬酸爲例,我們何從而知其組成中有三分子的水呢?

第二.他說酸的作用,沒有氧酸和氫酸之別.

第三.最後李氏又辨明氰酸等的組成.他說如果硫氰化銀的程式是 $(CN)_2S \cdot AgS$,則本來的銀旣是硫化物,何以當通過 H_2S 時方有硫化銀沈澱發生?如果程式是 $(CNS)_2 \cdot Ag$,則硫氰酸當是 $CNS \cdot H$.依同理,氰酸當是 $CNO \cdot H$.餘類推.

用以上間接推論方法,酸的氫學說,遂被李必虛證明了.這學說是1809年兌飛,和1819年杜朗發現的.但當時白則里竭力反對之;其結果是氫學說只被用於無氧的酸.至李氏始將這個界限打破.可惜李氏的說法,頗受白則里的嚴格批評,化學界又以習慣之故,仍沿用理論的程式下去,直至1855年左右,氫學說始普遍被人採用.可是李必虛的多價酸質的學說,大家早已相信.

279. 蓋哈的鹽基價的定律 (Gerhardt's law of basicity)——從蓋哈的渣餘 (residue) 學說,我們知道有所謂連鎖化

合物 (338頁). 蓋氏察知如果這種化合物是從酸質得來,則該化合物的鹽基價,與原來酸的鹽基價,有一定關係.因從硝酸和輪質得來的 nitro-benzene 有中和性;從硫酸和酒精得來的 ethyl sulphuric acid, 又從硫酸和輪質得來的 benzene sulphuric acid,都是一價的;從硫酸和安息香酸得來的 benzene sulphobenzoic acid 是二價的. 蓋氏於是判斷連屬化合物的鹽基價,比連屬二物體的鹽基價之和少一.這就是他的鹽基價的定律.用這定律,他決定鹽酸,硝酸,和醋酸都是一價的,硫酸和草酸都是二價的.

280. 蓋哈和勞倫對於鹽基價的試法 —— 從金屬的原子量折半和改用二容(見下)標準後,許多酸和鹽纔有適當的程式,其眞正鹽基價纔可證明.例如醋酸和其鹽,有 $C_2H_4O_2$ 和 $C_2H_3AgO_2$ 程式,可見其爲一價的;草酸和其鹽有 $C_2H_2O_4$ 和 $C_2Ag_2O_4$ 程式,可見其爲二價的.而且酸之鹽基價,固視其中有若干的能被鹽基換置的氫原子,然酸中不必含有特別水分,故 "basic water" 之說,至此廢去.後來蓋哈和勞倫又立酸的鹽基價的標準,說:酸質中只能生成一個無機或有機鹽或一個中性 amide 者,是一價的;能生成一個酸性,一個中性無機或有機鹽或 amide, 和一個含二原子氯的 acid chloride 者,是二價的.以硫酸和草酸爲例,其生成之誘導物可如下列:

Potassium sulphate	SO_4K_2
Potassium bisulphate	$SO_4 \cdot KH$

Sulphovinic acid	$SO_4\cdot(C_2H_5)H$
Ethylic sulphate	$SO_4(C_2H_5)_2$
Potassium ethyl oxalate	$C_2O_4\cdot(C_2H_5)K$
Diethyl oxalate	$C_2O_4\cdot(C_2H_5)_2$
Oxamide	$C_2O_4\cdot(NH_2)_2$
Oxamic acid	$C_2O_4\cdot(NH_2)H$

又據勞倫,一價酸只能生成一個 amide,二價的可以生成兩個,三價的生成三個.至於酸性鹽類的生成,蓋氏認爲不是多價的絕對證據;因一分子中性鹽,可加一分子游離酸,以成酸性鹽.

281. 1843 蓋哈壽訂原子量并將有機化合物的程式折半——1842—43年間,蓋哈察知許多有機化合物,無論被燒而自行分解,或與他物質反應時,若所用有機化合物之量,是其根據化學上的程式重 (formula weight),則所生或所用之水,炭酸氣,阿莫尼亞,鹽酸,無水硫酸等,永是二個 H_2O, CO_2, NH_3, HCl, SO_3 等的程式重,或二個的倍數,即永是雙數的,而永遇不着單數的 H_2O, CO_2,等等,其中的符號重,乃法國化學家所用 H=.5,O=8,C=6 等等(若用 H=1,則以上的 H_2O 當作 HO)

$$C_{14}H_{12}O_4 = C_{12}H_{12} + 2CO_2$$

benzoic acid　　benzene

$$C_{14}H_{12}O_6 = C_{12}H_{12}O_2 + 2CO_2$$

salicylic acid　　phenol

$$C_{24}H_{48}O_{24} = 4C_4H_{12}O_2 + 8CO_2$$

grape sugar　　alcohol

$$C_4H_4O_8 \cdot N_2H_6 = C_4H_4O_6 \cdot N_2H_2 + 2H_2O$$

acid ammonium oxalate　　oxamic acid

$$C_6H_{16}O_6 + 2H_2O = C_2H_4O_4 + C_4H_8O_4 + H_8$$

glycerine　　formic acid　　acetic acid

識見高遠的蓋哈,於是有個疑問: $2H_2O$, $2CO_2$ 等的水,炭酸氣等,究竟表示一分子或二分子呢?如果表示二分子,何以在無機反應中,此種單個分子的反應卻往往遇之,而在極多有機物體的反應中,從無單個分子的水或炭酸氣析出呢?如果表示一分子,那末照原來的原子量,應該用 H_2O, CO_2 等的二倍程式,寫作 H_2O_2, C_2O_4 等.但這也不對 (見下),並且不必如此,只要將原來原子量二倍之,自然可使 H_2O, CO_2, 和其他,等於原來的 $2H_2O$, $2CO_2$, 和其他.例如原來 $2CO_2$ 中 2C 表示二原子炭,共重 12,現在 CO_2 中的 C 表示一原子炭,亦重12;原來$2CO_2$表示四原子氧,共重 $4 \times 8 = 32$,現在 O_2 表示二原子氧,亦重 $2 \times 16 = 32$,所以原來的 $2CO_2$,等於蓋哈的CO_2,只要將原子量二倍之就得了.

當時有機化合物的程式,因沿用兩性學說,不免複雜.蓋哈既用新原子量,則不但 H_4O_2, C_2O_4 等無機化合物的程式,連有機化合物的程式,也得折半.他說:——

"如果水式是H_2O,則有許多程式折半之必要,尤其特別者,是醇類,醛類,炭氫化合物,和許多酸與其鹽.……

所有多價酸質的問題,都包括於醋酸式折半之必要."
但是有個困難:因用新原子量,則當時醋酸式是$C_4H_6O_3 \cdot H_2O$,
其銀鹽式是$C_4H_6O_3 \cdot AgO = C_4H_6AgO_4$.這式所含的銀,只一原子,
怎麼可以折半!蓋哈解決這困難的巧法,是先將銀的原子量
折半,便上式變爲$C_4H_6Ag_2O_4$,再將此式折半,則得$C_2H_3O_2Ag$.

蓋哈的原子量大多數與白則里1826的相同,然而二人
都不承認,反而互相攻擊,眞是咄咄怪事!蓋哈雖然總未十分
說明爲什麼要將氫和氧的原子量二倍之,不要將其化合物
之式折半;然從下節所述的種種理由,他旣選擇H=1, O=16,
給水個程式H_2O,則因氫化物和氧化物的許多關係,不但溴
和碘,或Se和Te的原子量,都可以知道,連各金屬的原子量,
他也推算出來.白則里假定金屬氧化物有普通式MO;蓋哈
則拿牠們與H_2O比較(又因Ag_2O與Hg_2O的關係),給個M_2O
式.其結果一價金屬的原子量對了,二價的不對,二價的只是
白氏之值的一半.

然則蓋哈的原子量,除三幾個外,其餘都不錯.若拿來與
格米林的數目相較,其是非得失,讀者自能辨之.但在1860年
前,化學界的思想,常被當量統系所束縛.蓋哈雖然別有主張,
又得勞倫的贊助,他終覺敵不過外界的潮流.其結果竟至蓋
哈在其所著有機化學(1852—56出版)中,捨其自己主張的原
子量,而用夙日反對的格米林的當量.有人以此事詰問他,他
答以"否則恐怕書無人買!"

282. 改四容標準爲二容標準 —— 蓋哈選擇程式的理由除上節所述外,可說還有三個:(1) 使有機和無機化學一律;(2) 採較爲簡單的;(3) 利用物理或化學上性質.頭兩個理由,用不着去講,單講第三個.所謂化學上性質,例如一分子水 H_2O 中之氫,被一價的基,R,換置時,每有兩種誘導物,RHO 和 R_2O. 所謂物理上性質,例如比熱和沸點等,都是蓋哈所引證.但他所最喚起注意者,是關於容量的標準.程式選擇定了,然後好選擇容量的標準.拿 H=1 所佔容量爲單位,二容者乃與 $H_2=2$ 所佔相同的容量,四容則與 $2H_2=4$ 相同的容量.欲知任何氣體的分子量,須拿一定容量之重來比較.這一定容量,就算一個標準.若用四容標準,水,炭酸氣,一氧化炭,阿莫尼亞,鹽酸氣,無水硫酸,無水亞硫酸,和硫化氫等,有 H_4O_2, C_2O_4, C_2O_2, N_2H_6, H_2Cl_2, S_2O_6, S_2O_4, H_4S_2 等程式;若用二容標準,則有 H_2O, CO_2, CO, NH_3, HCl, SO_2, SO_3, H_2S 等程式.1842 年以前,蓋哈用的是四容標準.他所以改用二容者,因爲如此則水,炭酸氣,等等的程式,卽 H_2O, CO_2, 等等所代表之重,在氣體情形下,佔有相同的公共容量.

不但這些無機化合物的程式,他選擇有機化合物的程式所用的標準,也是二容.

283. 1843 勞倫辨別原子分子和當量 —— 他採用二容於原素——勞倫不及蓋哈的博大,而精細過之.關於原子,分子,和當量三者的辨別,我們不能不推重勞倫.1842 年蓋哈

說,"原子,容量,和當量乃異字同義的(synonymous)."不但原子或原子量,連分子或分子量,他都叫作當量!惟勞倫深斥其非;他認蓋哈的原素的當量是原子量,其化合物的當量是分子量.據勞倫,原子量的定義,是化合物中一原素最小之量;分子量的定義,是生反應時所用最小之量.至於當量自己,他尤有透闢的概念和解釋(見下).

蓋哈只用二容標準於化合物的分子,勞倫進了一步,也用於原素的分子(當時用一容).勞倫認二氫原子之重是氫之分子重;又知道無論原素或化合物的分子重,乃在同溫同壓下與二氫原子所佔相同容量之重.他這採用二容的主動力,是因爲他考察氯氣與十炭稠輪質(naphthalene)的換置或相加時,發現所用之氯總是成雙成對,就知道氯氣一分子含二原子.氫,氧,氮等氣,也是這樣.這是阿佛蓋路和安倍早已知道而大家迄未承認的.

284. 勞倫對於化合重的選擇的意見 —— 勞倫不但能將原子,分子,和當量三者互相辨別,又能在當量和化合重(combining weight)之間,加上很難辨別的辨別,並自舉例子,詳詳細細的說出所以然來.他所著化學的方法(Méthode de Chimie)——在他死後出版(1854)——中,敍這些地方很詳,以下將分別述之,以供參考.現在且把關於化合重的幾段譯出:

"從試驗我們知道氧與簡單物質以下列比例率相化合:——

100 份氧與:

12.50 和	6.25			份氫
442.00 和	221.00 和	88.4		份氯
200.00 和	100.00 和	66.6		份硫
175.00 和	87.50 和	58.3 和	43.7	份氮
75.00 和	37.5			份炭
350.00 和	233.3			份鐵
2600.00 和	1300.0 和	866.0 和	650.0	份鉛

"又從試驗我們進而證明 6.25 份氫,能與 221 份氯,與100和200份硫,與75和37.5份炭化合;又證明221份氯能與100,200,和66.6份硫,與75和37.5份炭,與 350 和 235 份鐵化合.這就是說,任何時二原素互相反應,牠們永以 1,2,3,4,或 5 的不同比例率相化合;並且這些比例率恰好可用氧氣化合物的表中的數目或其倍數或其低倍數(即其幾分之一)代表之.

"每一原素旣有許多數目代表其與 100 份氧化合的不同比例率,那末讓我們隨意選擇其中的一個數目,我們叫這個數目爲這原素比例數 (proportional number, 即化合重), 讓我們用這原素名字的起首字母代表之;例如讓我們選擇最大數目,卽是第一豎排所列舉;於是我們將用 OH 代表 100 份氧和 12.5 份氫所成的化合物,因之須用 $OH_{\frac{1}{2}}$ 或 O_2H 代表100氧和 6.25 氫所成的

一個.依同理,我們將用 ClS 代表中含 442 份氯和 200 份硫的化合物,用 $ClS_{\frac{1}{3}}$ 或 Cl_3S 代表中含 442 份氯和 66.6 份硫的一個.餘類推."

勞倫認這種隨意選擇的化合重,雖是合理的,然非科學的.譬如氯化,溴化,和碘化鉀或鉛,若隨意選擇其化合重,可以弄成 ClK, Br_2K, I_3K; 或 ClPb, Br_4Pb, I_6Pb.又硫酸化,硒酸化,(selenate), 和碲酸化 (tellurate) 鉀,可以弄成 SO_4K, SeO_8K_2, $Te_2O_{12}K_3$ 等等.所以他說選擇的化合重,須合乎二個條件:(1)各系化合物須用可能的最簡單式代表之; (2) 類似的化合物須用類似式代表之.

285. 1843 年以前當量的概念 —— 1840 年頃,化學符式的紊亂,達於極點.推其原因,誤於不正確的當量概念者居多.且說 1808 年鄔列斯敦因不滿意於多頓測定原子的規則,首先介紹當量一名詞,以代替原子量一名詞.那知自此以後,足有五十年的時間,這兩個名詞的區別,全世界的化學大家都弄不清楚,其中也惹起許多很無謂而很熱鬧的爭論!本來蓋路賽和兌飛對於原子量也有點懷疑,雖白則里竭其畢生之力從事原子量的測定,其結果不可謂不精;無奈大家總覺得抽象的原子量,不如具體的當量.李必虛說:

"化學符式的惟一目的,是明顯簡捷的表示化合物的成分.所以頂好將其所有臆說刪去,免得被每一新學說所束縛.一化合物中各原素的當量,是不變的,是可測

定的,而形成一當量的原子準確數,則永不可知."(1844) 杜瑪也有相似的說法.所以格米林簡直主張用化合重爲當量而置原子量於不顧.其結果是將白則里許多原子量折半.法拉第的定律,又使當量的測定,可以精密而便捷.那知兩個混淆觀念,因之而起:(1) 原子都相當;(2) 一分子鹽基必中和一分子酸,所以各酸都是一價的.由前之說,當量與原子量相等;由後之說,當量與分子量相等.無怪蓋哈照幾何學上公例,認三者爲異字同義!

更可惜者,當時選擇當量之法,並無一定公共標準.有的用 H＝1, O＝16, C＝12 等爲當量或原子量.有的用 H＝1, O＝8, C＝6 爲當量.還有人一方面用 O＝8, 同時又一方面卻用 C＝12.這樣一來,有機化合物的程式,不是茫無統系,就是十錯八九,弄得勞倫雖到 1853 年,尚感慨說道:

"簡單物體的比例數目,至少十年,二十年,或三十年間,必須使之固定,並且所有化學家必須都用這些數目."

其實當說這話十年以前 (即 1843), 他已大書特書的告訴我們什麼是當量的義意了.

286. 1843 勞倫對於當量的見解 —— 從 Richter 的研究所知道的當量概念,本只關於化合物——酸和鹽基尤其特別;但不久就推廣到原素上去.於是當量者,乃原素或化合物的化合重.各異原素之量,與同量酸中和者,是其當量.各異原素或基之量,換置同量氫者,也是其當量.但相當量的物質,其

原子的或分子的數目不必等.因為一分子酸,不定要中和一,二,或三分子的鹽基;一原子氧常常換置二原子氫,一原子金屬常常換置一,二,或三原子氫.

據勞倫的見解,當量是些數目,一方面表示化合量,一方面表示相類性質或官能(function).他說:——

"如果我們取某量硝酸銀或硫酸銀,中含1350份重的銀,漸加鉛或銅或鐵或鉀,我們查得:

1350份銀被1300份鉛換置;

400份銅被1300份鉛換置;

350份鐵被1300份鉛換置;

490份鉀被1300份鉛換置.

因如此生成的硝酸鉛,銅,鐵,鉀,與硝酸銀有相類性質,我們可說1300份鉛,400份銅,350份鐵,490份鉀,所生作用,所具官能,都與1350份銀相同.或概括言之,這些分量就是銀的當量.……所以想求二物質的當量,有一必要條件,即牠們應該表現性質上的相類."

他又將一物質可有各異當量的道理,說得極明白:——

"用相當量(equivalency)的方法,我們證得錳至少有三個當量,700,350,233.我要加上一句,我覺得這個判斷似乎是對的.照我已說過的,當量視乎官能;所以一物質用作各異官能,則可有各異當量.我故必曰:當錳合乎(442份)氯之官能時,其當量是700(在 $RMnO_4$ 中);當錳

生硫的作用時,其當量是 350 (在 R_2MnO_4 中);當錳在三價錳鹽中,其當量是 233. 在問題:什麼是某某物質的當量? 下,常常應該加上一句: '當這物質具某某官能時'."

後來 (1840) 蓋哈也承認當量的概念暗示類似的官能.他與勞倫都說一物質可有數種官能,每種官能,與一種當量相當.不過同一物質而當量各異之說,當世不但不承認,並且加以反對.其實二物質相化合時,既可有各異的,雖然是倍數的,比例,假如一物質只有一種當量或化合量,請問這些比例怎麼是可能的呢?

287. 化合量和當量的區別 —— 為方便起見,化合量或當量,總要取某量的某物質爲標準.這個標準本可隨意選擇,但如果化合量和當量用同一的標準,則二者數目上的價值相同(或有簡單倍數的關係). 因交互比例的定律告訴我們相當的質量即彼此化合之質量.所以化合量和當量,可當是一而二,二而一的名詞.雖然,其中也有些區別.一則化合量論的只是原素,當量兼論原素和化合物;因爲原素有原素的當量,化合物有化合物的當量.二則化合量不過指成分,即指簡單二原素中,若干這個和若干那個相化合;當量指的是官能.相當云者,常指二物質對於第三物質的影響之相等,非但指成分.這種區別,若非勞倫的精細,恐怕無人能夠見到!

因爲以上兩種區別,所以當量較化合量難於了解,而且化合量是對待的和直接的兩個簡單重量;有沒有標準,說起

來都能成立.至於一原素(或一化合物)的當量,尋常僅說是某某數目,並不必標明其與某物質化合時纔是這數目.那末,說起當量就離不了暗示用一個標準,最合用的,是 O＝8.

288. 勞倫對於選擇程式的意見 —— 上文已經說過,勞倫對於選擇化合重有兩個條件,及他引申其義來選擇化合物的程式,他又以那兩條件爲未足.程式固所以代表成分,然不是代表成分就算完事.往往有些化合物,其程式和其性質,須有連帶的密切關係.假使程式不能表示這種關係,則雖最簡單之式,反不適用.下表是勞倫所舉.他對於其中 I, II, III 三豎行所列程式的意見,讓他自己說來,自見分曉:——

"爲什麼頭五個化合物對於苛性鉀不生反應,爲什麼牠們的沸點從第一個上升到第五個,爲什到後五個化合物能被苛性鉀分解,爲什麼牠們的沸點也繼續上升,這些問題,從 I 和 II 兩豎行看起來,誰能了解呢!照 I 和 II 兩豎行表示的化合物的次序,爲什麼要從 C 到 C_2, C_3, C_4, 又回到 C 或 C_2 呢!爲什麼各化合物當爲氣體時所佔容量,成 1 與 2 與 4 的比例率呢!

"但我們若轉到豎行 III, 則見:(1)炭之重量不變;(2)所有各化合物的容量都相等;(3) 從第一到第五, 又從第六到第十各物質,其沸點之上升,由於那事實:在頭五個化合物中,氫之量遞減,而氯之量遞增,在後五個化合物中,也是如此;(4) 頭五個物質不與苛性鉀反應者,除

炭不計外,所含當量數目,恆是四個;而後五個所含當量數目,則是六個."

又暨行 III 中程式代表之重量,當在同溫同壓下變氣時,所佔容量都相等.叫這容量爲V,則 I 和II 中程式表示的容量,有$\frac{1}{2}$V 和 2V 之不等.可見那些程式不及勞倫(和蓋哈)的程式.

化合物	I 最簡單之式		II 白則里之式		III 勞倫和蓋哈之式		沸點
1. Ethylene	CH_2	$\frac{1}{2}$V	CH_2	$\frac{1}{2}$V	C_2H_4	V	−103° C.
2. Monochlor-ethylene	C_2H_3Cl	V	$C_4H_6Cl_2$	2V	C_2H_3Cl	V	−18
3. Dichloro-ethylene	$CHCl$	$\frac{1}{2}$V	$C_2H_2Cl_2$	V	$C_2H_2Cl_2$	V	37
4. Trichlor-ethylene	C_2HCl_3	V	$C_4H_2Cl_6$	2V	C_2HCl_3	V	88
5. Tetrachlor-ethylene	CCl_2	$\frac{1}{2}$V	CCl_2	$\frac{1}{2}$V	C_2Cl_4	V	121
6. {Ethylene chloride or dichlor-ethane}	CH_2Cl	$\frac{1}{2}$V	$C_2H_4Cl_2$	V	$C_2H_4Cl_2$	V	84*
7. Trichlor-ethane	$C_2H_3Cl_3$	V	$C_4H_6Cl_6$	2V	$C_2H_3Cl_3$	V	74.5
8. Tetrachlor-ethane	$CHCl_2$	$\frac{1}{2}$V	$C_2H_2Cl_4$	V	$C_2H_2Cl_4$	V	135
9. Pentachlor-ethane	C_2HCl_5	V	$C_4H_2Cl_{10}$	2V	C_2HCl_5	V	159
10. Hexachlor-ethane	CCl_3	$\frac{1}{2}$V	C_2Cl_6	V	C_2Cl_6	V	185(熔點)

*尙有與 Ethylene chloride 成分相同的一個化合物,其沸點是 59°.

289. 1860前五十年間的化學狀況——自1811阿佛蓋路的臆說出世,至1860這臆說復活,中間恰好五十年.在化學史上,可謂爲混淆時代;雖有機和無機化學,相繼發展,無奈學術進化所經的路程,往往成曲線.以化學年齡的幼稚——有機

尤其如此——自然免不掉走入繞灣路上去.當1840年頃,有機化學茫無統系.教科書中各化合物,仍照天然來源分類;符式極其紊亂.譬如說原子是什麼,分子是什麼,當量是什麼;又譬如說化學上水的意義是什麼,沼氣的意義是什麼,這些問題,在十九世紀上半,幾乎任何化學家都無圓滿的解答,即使有了,大家也不公認.水可寫作 H_2O, HO, HO,或 H_2O_2,沼氣可寫作 CH_4, C_2H, 或 C_2H_4. 凱古來甚至在其所著書中,給醋酸十九個不同的式子!有些化合物(如蟻酸,阿莫尼亞,醋酸,酒精,成油氣之例)用4容標準,有些(如以脫,硫化氫,水汽,炭酸氣之例)用2容,也無人嫌其不一律!

又有機化合物中,大多數可以揮發而不分解.但是那時測定蒸氣密度之目的,僅在校對分析的結果,絕未用以測定分子量.例如 acetone 的程式,由分析知道的是 C_2H_3O (C=6, O=8), 其蒸氣密度的測定,不過給這試驗程式 (empirical formula) 一個幫助.至於"acetone的合理式 (rational formula) 究竟是 C_3H_3O 或 $C_6H_6O_2$ 或 $C_9H_9O_3$, 蒸氣密度不能使我們測定."這是1864尚有人說過的!

講到蒸氣密度,杜瑪的測定方法,本尚簡便,無奈他對於原子和分子的概念,既未徹底,蒸氣密度之反常者,原素中如硫和汞,化合物中如氯化燐和氯化錏,又無相當之解釋.因為應用上有了例外,疑到原則在根本上不能成立,真正可惜!自此以後,誤會滋多:(1)原子和分子之無別;(2)不信原素自己

可有複雜的分子;(3)假定原素的當量是不變的.於是阿佛蓋路的臆說,完全當作廢物.及蓋哈和勞倫二人的觀點,與阿佛蓋路和安倍二人的,不謀而合,當世化學的狀況幾乎一變再加上威廉生,侯夫門,費慈,凱古來等證明水的程式必不簡於H_2O,阿莫尼亞的必不簡於NH_3,沼氣的必不簡於CH_4,近世化學乃漸漸開幕.雖然,原子和分子測定的方法,不到1860年,尚無普通適用之餘地.

290. 1860 柯爾魯(Karlsruche)的會議——因爲想將化學訂出統系,Kekulé, Wurtz, Weltzien 等纔於1860年九月間在柯爾魯召集一個大會.凡當時著名化學家,無不參與;到會者計有一百餘位,杜瑪被舉爲主席.當開會的時候,有許多講演,討論,和爭辯. Odling 極力主張每一原素只能有一個原子量,而杜瑪則說有機化學和無機化學,是兩種迥然不同的科學,每種自己各有其原子統系!正在這個當口,沈思靜聽的Cannizzaro,不由得也發表他的意見.雖然這意見在理論和試驗兩方面,都有牢不可破的根據,會場上居然無人表示贊成!所以這會議的結果,是照 Hermann Kopp 和 Otto Erdmann 的說法:"科學上的問題,大家不能勉強同意,只好各行其是罷了!"

291. 坎尼日羅的傳略(Cannizzaro, 1826—1910)——坎尼日羅名 Stanislao,意大利人,1826年七月十三日生於Palermo,他少時卽長於算學,十五歲時卽入 Palermo 習醫,十九歲時

到 Naples,認識物理家 Melloni. Melloni 將他介紹給 Piria,然後他纔定下專習化學.原來 Piria 是意大利化學界之先導,當時恰好發現過水楊精(salicin)之組成,頗負盛名.此時意國政治正在黑暗時代,因被愛國心所驅使,坎尼日婁乃從事革命,二十一歲時他曾從軍作戰,敗後逃往巴黎,乃在Chevreul的試驗室中研究氯化錆等物.

1851 Alessendria 地方的國立學校聘他做教習,他乃回國.他雖然如此忙於教授,幾乎無暇去研究,但利用此處一小試驗室,他卻於1853年發現 benzyl alcohol.

1855 Genoa 大學聘他做化學教授.那大學中本無試驗室,坎氏到那裏之次年,極力設法,纔有試驗可做.此時他已起首做一種特別研究,為 1858 年他的小册子(phamphlet)的基礎.但政治上的變局,不久又使他的研究和教授同歸停頓.

1861 Palermo 大學請他做化學教授.此處本來也無試驗室,二年後纔稍有設備.坎氏在此凡十年.此十年中他的研究大概是關於有機芳香物體.

1871 年起,坎尼日婁就羅馬新設大學之聘,做那裏化學教授,直至他死的時候,共有三十九年.這大學雖在意國京城,其初也沒有試驗室.後來坎氏纔將牠創設起來,最後乃得與其助手等同做茵陳精(santonin)的研究.

1906 年應用化學萬國代表會在羅馬開會時,坎氏被舉為臨時主席,他那時已八十歲,然猶每次到會.又過了四年,

1910年五月十日,他八十四歲時纔死.他一共做了幾乎六十年的化學教習!

要知坎尼日婁生平,不僅是個教授,他嘗做過校長,嘗提倡職業教育和女子教育,又嘗參議憲法,并在行政上服務.至於他的工作,雖然關於有機化學者很多,但他之最足引人紀念者,在乎他能用實驗使阿佛蓋路的臆說復活起來.1891他得有 Copley 獎章;1896他有法拉第講演.這都可見他及身的成功.

292. 坎尼日婁的小册子(Cannizzaro's Phamphlet)——當 Karlsruche 會議以前,坎尼日婁所著小册曾於 1858 在意大利雜誌上發表,題目是"化學原理的教授大綱"(Suntodi un Corsodi Filosofia Chimica),這小册的內容是敍他在 Genoa 大學教授時所用的方法和程序.不過外國的人幾乎都不曾看見.當 Karlsruche 會議告終時,他將小册子散給到會的人. Lothar Meyer —— 那時是個 Privat Docent —— 後來說道:

"我也接到一本,我將牠放在衣袋裏,留着回家時路上看看.到家以後,我又讀了幾遍,覺得這小册子對於大家爭辯的各要點,都能大放光明,我不禁驚奇起來;好像眼簾之前,一無障礙,於是疑竇消滅,眞理實現.假使將來我自己稍有貢獻,能使化學上的狀況加以改革,聚訟之點歸於平熄,未始不是坎尼日婁的小册子之功.這小册子對於我的影響既如此,對於其他到會的人,想必也是

如此.自此以後,白則里昔日之原子量,又漸漸流行.阿佛蓋路的臆說,和杜朗裴迪的定律,表面上出入之處,經坎尼日婁一舉除去之後,二者實際上都能普遍的適用;於是纔立下基礎,好作原子價的測定.不用這種測定,(有機中)原子結合的學說,恐怕永遠不能發達."

然則這小册子的內容究竟怎樣,此處可略引數段.他起首就說:

"據我看來,近年化學之進步,似乎已經證實阿佛蓋路,安倍,和杜瑪的臆說,……即假定等容氣體,無論原素的或化合物的,都含等數分子.但牠們絕不含等數原子……因為要使我的學生折服於這個道理,我讓他們照着我走過的能引我到這道理的路去走,即將化學各學說之歷史,詳細考察一下."

他又說:

"從這種化學歷史上的考察和物理上研究的結果,我的判斷是:要使各部化學毫無衝突,則於測定分子量和分子數目時,阿佛蓋路和安倍的學說,有完全利用之必要.如此所得之結果,與所有以前發現的物理上和化學上的定律完全符合.我的其次工作,就是要證明這椿事."

293. 坎尼日婁對於蒸氣密度和分子量的測定 —— 要測定分子量,須先測定蒸氣密度.二者的關係,坎尼日婁說過:

"在我的第五講演中,我起首將阿佛蓋路和安倍的臆說用於分子量的測定,不論其成分已知與否.照這臆說,每一物質的分子量與其蒸氣密度成比例."

單講測定蒸氣密度,我們要首先了解三個可能的問題:(1)要不要一個氣體作爲標準;(2)如要這種標準,我們究竟用什麽氣體;(3)定下來標準氣體,牠的單位又將怎樣!以下讓我將這些問題一一說明,至於牠們的答案,最好請坎尼日婁自己說罷.

第一個問題,是因爲氣體密度本有兩種計算方法.一種是論某容中某氣實在之重,例如每立特中某氣重若干瓦(grams per litre),用不着什麽氣體標準.一種是要用一個氣體作爲標準(而容量和重量的單位到可隨便).後法比前法更簡便些,而且

"爲使蒸氣密度可以表現分子量起見,將所有蒸氣密度與擇定作爲標準的一個簡單氣體之重來比較,比與一個混合物,如空氣,之重來比較好些."

第二,那標準本可隨便選擇.理論上什麽氣體都可以,實際上有用空氣的,有用氫氣的,後來又有用氧氣的.坎尼日婁喜歡用氫氣,其理由是:

"因氫氣是所有氣體之最輕者,放在蒸氣密度的測定中,可以作爲標準."

第三,是因爲標準與單位有些分別;標準指實在物質,單

位不過指數值.譬如讓拿了氫氣做標準,拿牠的什麼數值做單位,自然還是問題.讀者要了解這一層,不可不讀下方答案:

"如果一分子氫的蒸氣密度當作 =1,則其餘蒸氣密度將代表各該分子量.但我更喜歡用氫氣半分子之重,不用其分子自己之重,作為整個分子之重或其一部份之重的公共單位;於是我以氫的蒸氣密度 =2 為標準,來論其餘各異氣體的蒸氣密度.如果蒸氣密度原來是用空氣為標準,只要用 14.438 來乘,即足改作氫 =1 為標準的價值;只要用 28.87 來乘,即足改作氫 =2 為標準時的價值.……我將代表此等重量的兩宗數目排列如下式."

物質的名稱	密度或一容之重,氫的密度作為=1,或分子重以整個氫分子之重為單位	密度以氫氣的密度 =2 為標準或分子重以半個氫分子之重為單位
氫	1	2
氧	16	32
臭氧	64	128
硫 1000°C 以下	96	192
硫 1000°C 以上	32	64
氯	35.5	71
溴	80	160
碘	150	300
汞	100	200
水	9	18
鹽酸	18,25	36.5
醋酸	30	60

從上表可見同質異形(allotropic)的物質,如氧和臭氧,坎尼日婁已知其分子構成之各異.雖然臭氧的蒸氣密度,應當是24和48,不當是64和128,要知表中數目,他明明說尚待證實.此外他所列許多的表,其中數值,錯誤的也不過幾個.還有一件事情,此處應當鄭重聲明的,就是照坎尼日婁的思想和算法,所有分子量,都可用二容之重來表示.

294. 原子量的測定 —— 普通原子量的測定,有大概的和精確的兩種.

I. 大概的原子量從分子量引出 —— 測定大概原子量的方法,可分為三步.舉氮的原子量為例.(1)先將許多——愈多愈好——可蒸發的含氮化合物,用蒸氣密度方法,測定其大概分子量.(2)分析(或合成)此等化合物,好知道每一分子含氮百分之幾.(3)用每一分子量乘其百分量.如此所得之最小數值,即所求之大概原子量.

氮的化合物	大概分子量	氮之百分量	一分子重量中氮之重量
游離氮氣	27.95	100%	27.95
次氧化氮	44.13	63.70	28.11
氧化氮	30.00	46.74	14.02
過氧化氮	45.66	30.49	13.90
阿莫尼亞	17.05	82.26	14.03
硝酸	63.06	22.27	14.03

∴氮之大概原子量平均等於14.

II. 精確的原子量從當量算出——一原素的精確原子量,或恰等於其當量,或是其當量的簡單倍數.氮之當量=7.01.但從上表氮的大概原子重既是14,卽略等於7.01之二倍.故氮的精確原子量應當是2×7.01=14.02.

讀者注意:凡用此法測定的原子量,都是可能的最大原子量,將來或可證明其爲某值之倍數.因爲所謂原子量者,不過是指二容的所用各揮發化合物中某原素最小之重.儻所用可揮發的化合物不過少數,安見得其中必有一個分子只含某原素的一原子呢?因爲這個原故,所以說必用愈多愈好的揮發化合物來試驗.就原素言,炭,銅,鉛,鐵,鉻雖不揮發,而牠們有揮發化合物,炭的化合物尤多如此;其分子量和原子量,可用上法測定.惟鉀和鈉自己雖然揮發,而其化合物往往不能;鹼土金屬和鎂和銀,自已旣不揮發,又無揮發化合物;當然不在此例.

295. 坎尼日賽對於分子量之測定——坎氏當日測定氮之原子量所用的表,比上表所列舉的格外詳細.他的表中數值,都是拿當量來改正過的.然而他的運算方法,完全與以上相似.他測定氫,氧,氯,和炭各原子量所用的表,亦復如是.他說:

"各異物質一分子中所含之氫之各異重量,旣都是氯化氫中所含重量之整倍數,則選擇此重量爲分子和原子之公共單位,自然適當.在游離之氫中,一分子含二

原子."

他又說:

"一分子游離氯氣所含之氯之重 71 份 =2×35.5

鹽酸氣所含之氯之重	35.5 份	=1×35.5
氯化高汞所含之氯之重	71 份	=2×35.5
氯化砒所含之氯之重	106.5 份	=3×35.5
氯化錫所含之氯之重	142 份	=4×35.5
游離氧氣所含之氧之重	32 份	=2×16
臭氧氣所含之氧之重	128 份	=8×16
水蒸氣所含之氧之重	16 份	=1×16
以脫所含之氧之重	16 份	=1×16
醋酸所含之氧之重	32 份	=2×16"

足見坎尼日婁根據正當理由,纔認 H=1, O=16, Cl=35.5.

講到炭,坎氏的說法尤其透闢.此處只能摘譯幾句:

"使我的學生對於原子和分子的辨別,有種印象,乃我的特別目的,實在講起來,我們可以知道一原素的原子量,用不着知道其分子量,其例如炭.因爲炭之大多數化合物,是可變氣的,我們可比較其分子量和其成分,我們找出這些分子中所含之各異炭量(炭之重量)都是 12 的整倍數,所以 12 即炭的原子量,即用 C 表示之重."

總而言之,坎尼日婁在分子量和原子量的測定上,實予

我們以極多的資料和極詳的理解.這些資料和理解,當然不是偶然的工作;而其絕大價值,尤在能解決當時和以前化學大家不能解決之重大問題.自有坎尼日查的測定,近世化學纔算上了軌道.然而他自己卻未發現特別的新學說或新物質,可見學術上貢獻之道,原來沒有一定.

第十八章　同分異性，　機的合成

(甲)同分異性(Isomerism)

296. 同分異性之起源—— 1820年以前,化學家都假定凡成分相同的物質必有相同的性格.雖然那時已經知道矽酸,氧化高錫,和一些其他化合物,可有不同的形狀然尚無人特別注意,直至1823李必嚧和爭勒研究精酸和爆炸酸時,第一對同分異性的物體纔被他們發現(385頁).蓋路薩極相信此種物體之存在,而白則里卻不免遲疑.但是1825法拉第又發現一種液體炭氫化合物,butylene C_4H_8,成分與成油氣(C_2H_4)相同而性格迴異,1828爭勒又發現尿素與精酸錏為異性體.但必等到1830年白則里自己研究過葡萄酸(racemic acid)和酒石酸以後,他纔找出他所取得的葡萄酸與許禮取得的酒石酸有相同之成分;纔完全相信以上事實;纔介紹同分異性一名詞.一年後白則里又將同分異性分為二種,(I)polymerism和(II)metamerism.第一種論分子量不同但有倍數關係之異性體,第二種論分子量相同之異性體.第一種之例則

(1)	(2)	(3)
ethylene, C_2H_4	aldehyde C_2H_4O	acetylene C_2H_2
propylene, C_3H_6	butylic acid $C_4H_8O_2$	benzene C_6H_6
butylene, C_4H_8		

第二種之例,下節可以細講.

且說1780年許禮從酸奶(sour milk)中發現乳酸(lactic acid)之後,1807白則里從肉汁中又發現一種酸質,叫作sarco- or para-lactic acid,但當時對於二酸之真正本性,知道的并不充分,直至1847李必盧尙誤認二酸完全相同,次年纔有人指出牠們的差異.1863 Wislicenus 又用合成法發現第三乳酸,并知道三酸對於旋極光有不同的影響.因爲構造學說尙不夠解釋此種異性體性格之差異,所以Wislicenus 當1873發表其關於乳酸之最後論文時,就下了一個結論,說各種乳酸之差異只能由於原子在空間(in space)排列之不同.這實在是范約夫(van't Hoff)和賴貝爾(Le Bel)的學說的先導.

297. 異基的同分異性和位置的同分異性 (isomerism of different radicals and position-isomerism) —— 同分異性體數目之多,實爲有機化學之一個特性.單就烷系(即燔質系methane series)炭氫質而論,一分子中含四炭原子者有2異性體,含五炭者有3,含七炭者有9,含十炭者75,十二炭者357,十三炭者799.依此類推,異性體豈不要多至無限嗎?要知道不過是同分異性之一種.此種中各個異性體含有各異之基.

在大家特別研究芳香化合物以前,多數同分異性可用基之不同來解釋圓滿,除上列之各炭氫異性體外,尙有下列五例:

Propyl iodide	$CH_3—CH_2—CH_2I$	(1)
Iso-propyl iodide	$CH_3—CHI—CH_3$	
Di-ethyl oxide	$(C_2H_5)_2O$	(2)
Methyl propyl oxide	$CH_3—O—C_3H_7$	
Allyl alcohol	$CH_2—CH·CH_2OH$	(3)
Acetone	$CH_3—CO—CH_3$	
Propyl alcohol	$C_2H_5·CH_2OH$	(4)
Iso-propyl alcohol	$(CH_3)_2CH·OH$	
Methyl ethyl ether	$CH_3·O·C_2H_5$	
Propyl amine	$C_3H_7NH_2$	(5)
Methyl ethyl amine	$CH_3NHC_2H_5$	
Tri-methyl amine	$CH_3N(CH_3)_2$	

雖然,芳香物體之同分異性,不是基之不同就能辨別的.因爲要辨別輪質誘導物之同分異性,1866年凱古來首先利用其輪質學說的觀念,假定各代基之相對位置可以不同,於是乃有在環中或在側鏈中之區別,在環中者又有 ortho, meta, para, 或其他位置之區別.於是異性體更加多了.這種異性體叫作位置的異性體(position isomers).例如二溴代輪質共有三個.C_7H_7Cl 所代表之物體共有四個(o-, m-, p-chloro-toluene 和 benzyl chloride).

自凱古來提議此項問題後,許多人從各方面去研究,其尤著者則有 Baeyer, Graebe, Ladenburg, 等等的工作,而 1874

年 Körner 對於 orientation 之絕對方法(the absolute method)尤有價值.從這種研究,許多化合物纔陸續發現,其構造纔連帶着明瞭.

298. 巴斯德的事略 (Pasteur, 1822—95) —— 巴斯德名 Louis, 法國人,生於 1822 年十二月二十七日;死於 1895 年九月二十八日.他是生物化學大家,並是"黴菌學之開山祖"❶.但他的生物學或黴菌學上的種種貢獻,大都發軔於化學.1848 他剛纔在巴黎師範學校畢業,正充 Balard 的助手時,卽首先做酒石酸鹽的研究,發現晶體構造,旋極光性,和不稱炭原子三者之交互關係.這是他一生許多發現中的第一個.他又發明三種方法,可將葡萄酸鹽解析爲能使極光左旋或右旋之二體——1850 他有機械方法;1853 有化學方法;1860 有生物學方法.從這種研究和從醋酸,乳酸,和酒精之研究,纔引起他的細菌學之發現,纔引起他的發酵論和製酒改良法.巴斯德又從細菌學研究人類或其他動物的傳染病和其治療新法,如關於脾火病 (splenic fever),水瀉病 (dysentary),和狗瘋病或禁水病 (hydrophobia) 之類.他又從避免傳染病之理介紹種痘法.他是無數生命的救星!

因爲巴斯德之有功於科學和人類至大且遠,所以法國人不但於其生前 (1888) 特在巴黎創建巴斯德學院,並於他死後在他的墓旁羅列許多石碑,每一碑上鐫勒他的一種發

❶ 十一年十二月科學中有"巴斯德傳,"劉成作.

明或發現,以示敬慕不忘之至意!不但如此,前年(1922)恰值巴氏百年生日紀念大會,萬國科學界各派代表與會,說者稱爲二十世紀以來之盛典!

239. 晶體構造與旋極光性之關係 —— 1848 巴斯德發現酒石酸有半位面 (hemihedral faces) —— 當十八世紀下半,結晶學已經成立.當十九世紀之頭十五年,Malus, 和他的學生們 Arago 和 Biot, 已發現了極光現象和旋極光性. Charles Kestner 則發現過假性酒石酸,即葡萄酸; de la Provostaye 也研究過酒石酸鹽和葡萄酸鹽的結晶體.但必等到 1848 巴斯德纔將晶體構造與旋極光性之關係聯合起來.這個聯合的線索,乃酒石酸鹽有半位面的發現.

原來 1808 年 Malus 發現極光現象之後, 1811 Arago 即假定石英之旋極光性與其結晶有關. 1815 Biot 則證明不必固體,許多天然有機物體,如松柏脂油或酒石酸,樟腦,糖等溶液各有旋極光性.因此又知旋光作用與結晶無必要關係. 1848 年巴斯德重做 de la Provostaye 的試驗,即考察酒石酸的結晶形狀.巴氏首先發現酒石酸鹽晶體有半位面.這個重要事實以前都忽略了.

因爲已知酒石酸鹽溶液是有旋光性的,巴氏就想到半位面與旋光性很有關係.其實 Haüy 已發現石英之晶體有半位面,幷成對映體 (enantiomorphs); 1820 John Herschel 也在英國皇家學會發表一篇論文,指出半位面地位之相反與相

反旋光性可有關係.

巴斯德以爲所有能旋光之物體,如果結晶,必有半位面.現在知此說不必盡然,并且在溶液中有旋光性者,在固體時不必有此性.

300. 巴斯德發現半位面,旋光性,和不稱 (asymmetric) 炭原子的關係 —— 1844 米學禮曾察知酒石酸鈉錏和葡萄酸鈉錏不但成分上,并且許多物性,包括結晶形式,上都是完全相同.不過前者的溶液能旋光,而後者的不能.1848 巴斯德既做上述之研究,於是指望那酒石酸鈉錏的晶體有半位面,而葡萄酸鈉錏的沒有.他又指望所有葡萄酸鈉錏的晶體絕對相同.及他製取這二種鹽加以考驗之下,則見那酒石酸鹽固然有半位面,但所奇怪者,那葡萄酸鹽的晶體,其初沒有半位面,經重新結晶後卻也有了!不但如此,那些半位面很有分別;酒石酸的全偏於一邊,葡萄酸的卻有些偏於左邊,有些偏於右邊.他將向左和向右半位面的晶體一一分開,并進而考察每一種的溶液後,他說:

> "我於是一驚一喜的看見半位面向右的晶體使極光平面右旋,向左的使之左旋;并且當我用等重的每種晶體時,那混合溶液因二相等而相反旋轉之中和,對於光不生影響."

米學禮已經知道酒石酸鈉錏與葡萄酸鈉錏爲同晶 (isomorphous), 現在巴斯德又找出有兩種葡萄酸鈉錏,於是

共有三個同晶體.

"但是",巴斯德說道,"這種同晶自已表示一種以前未曾注意過的特點:這是一個不稱晶體與其鏡影(mirror-image)之同晶."

巴斯德又製備那二種酸質.他找出一種與尋常酒石酸完全一樣,在溶液中有右旋性;一個有左旋性,度數與右旋的恰好相等.於是他得了二個"完全相同但不能疊上(superposable)之產物,彼此好像左右手之產物."他又將等重二酸之濃水溶液相混合,得了無旋光性的葡萄酸晶體.

統觀本節和上節所述,可見巴斯德對於酒石酸和葡萄酸之同分異性,研究得非常子細,而且他似乎也有過旋光性由於不稱炭原子的概念.不過這概念在他尚無穩固的基礎;所以二十八年後,范霍夫和賴貝爾纔各自獨立的成立他們的學說.

301. 1874范霍夫和賴貝爾的學說(Van't Hoff and Le Bel's theory)——**旋光的同分異性**(optical isomerism)——范霍夫和賴貝爾嘗同在巴黎 Wurtz 的試驗室中工作,本是同學.范霍夫嘗於 1874 年九月❶,賴貝爾於同年十一月,各發表一篇論文,其內容大略相同.他們都承認(1)因有四個不同的基圍

❶ 范霍夫所著的空間之化學(La Chimie dans l'Espace),1875 年出版;1887 再版時擴充許多,1894 又有修改版.1891 第一次英文譯本出版;1898 第二次譯本出版,改名 The Arrangement of Atoms in Space.

繞一炭原子之立體的排列,故成不稱 (asymmetric) 狀況;(2) 因有不稱狀況,故有旋極光性;(3) 鏡影式的排列有相反相消之旋光性.雖然,他們的學說完全是獨立的,其相同之點是不謀而合的.他們對於原子價的本性,觀點稍有不同.范賴夫假定此種原子之排列為四面體 (tetrahedron),炭原子在其中心,四基在其角尖;所以炭之四價之方向是有一定的.賴貝爾則謂只要四基各不相同,則其連合之炭原子一定是不稱的,不論各基排列之形式如何.但是如果四基和一炭原子同在一平面上,則 CA_2B_2 或 CA_2BB' 也可有二個異性體了.其實 CA_2B_2 或 CA_2BB' 各只一個.因為這種事實,我們不得不承認范賴夫的四面體的說法.因為這種說法,我們纔有所謂固體的同分異性 (stereo-isomerism).

還有一層:賴貝爾的概念係從巴斯德的試驗為出發點;范賴夫的概念係從 Wislicenus 的乳酸之研究和凱古來的一炭四價之學說為出發點.這是讀者應當注意的.

固體的同分異性之說,所以補構造學說之不足.譬如各乳酸或各酒石酸,其構造式都是一樣.牠們每種化學上性格幾乎完全相同,所不同者,大概在乎物理上的性格,尤其是旋極光性.所以這種同分異性,有時叫作旋光的同分異性,有時又叫物理的同分異性.不過欲說明這性格上的差異,勢必假定固體的排列,所以又叫固體的同分異性.至於物理的同分異性一名詞,未免不甚適用.

302. 變動的同分異性 (tautomerism, desmotropism, or dynamic isomerism) ——上文所講旋光的同分異性,所以表示二個以上物體而有同一構造者之同分異性,但與此恰好相反,則有同一物體而可生兩種反應,有時如此,有時如彼,好像一物而有二構造式者. 1877 Butlerow 所研究的 isodibutylenes, 和 1883 Baeyer 所研究的 isatin 和 nitrophenol, 和 1885 Laar 所研究的 acetoacetic ester, 乃其很早之例. 後來大家對於 acetoacetic ester 研究的尤其詳細.

這種同分異性, 1885 年 Laar 叫作 tautomerism; 1887 Jacobson 又叫作 desmotropism; 1904 年 Lowry 則更叫作 dynamic isomerism.

這種異性體彼此變化頗易,且不必同樣安定,故有stable 和 labile 之別. 用化學方法處理,往往發生困難,故物理方法尤特別適用.二十餘年來,利用各種物理方法去研究此等現象者,則有

1892 W. H. Perkin (父親) —— 用磁鐵旋轉法 (magnetic rotation);

1896 Traube —— 用分子容量法 (molecular volume);

1896 Hantzsch —— 用傳電度法 (electrical conductivity);

1896 Wislicenus —— 用溶液變色法(colormetric method);

1896 Bruhl —— 用折光和散光法(refractive and dispersive power);

1894—1904 Knorr, Lowry 等——用溶度和熔點法(solubility and melting-point curves);

1899—1903 Lowry 和 Armstrong —— 用旋光增減法 (muta-rotation);

1900—1905 Hartley, Baly, Desch 等 —— 用吸收光帶法 (absorption spectrum).

303. 幾何的同分異性 (geometrical isomerism) ——還有一種同分異性,既非尋常構造式所能說明,又與尋常不稱炭原子之物體不同,乃是幾何的同分異性.有人將幾何的同分異性和旋光的同分異性同屬於固體的同分異性.誠然,有人用幾何的同分異性一名詞,指任何固體的同分異性,但用以專指各原子在同一平面上之同分異性體,似乎更好.此處即採用後頭的義意.

Maleic 和 fumaric acids 乃觀察最早的幾何異性體.這種異性體一分子中每有雙連線 (double bond), 如 >C=C<, >C=N—, —N=N—, 或 —N=N= 之例.先就 >C=C< 之物體而論其中二炭原子可與二對氫原子或基連合.假使每對之基不同,我們可有以下的排列:

```
a—C—b  a—C—b    a—C—b  a—C—b    a—C—b  a—C—b
  ‖      ‖        ‖      ‖        ‖      ‖
a—C—b, b—C—a;   a—C—c, c—C—a;   c—C—d, d—C—c

 (1)     (2)      (3)     (4)      (5)     (6)
```

(1) 和 (2) 中二對之基都是 ab 和 ab, 然而可有兩個式子; (3)

和(4)中二對之基都是 ab 和 ac, 然而也有兩個式子;(5)和(6)中二對之基都是ab和cd, 然而也有兩個式子.

姑就(5)和(6)而論, 因爲 abcd 不同之四基連於一炭原子者, 可成旋光的物體, 其初以爲不同之四基連於二炭(>C=C<)者, 即(5)和(6)所代表之物體, 似乎也可有旋光性.及至賴貝爾和 Walden 各做許多試驗之後,纔知其不然.其根本原因,在乎這些物體並無不稱炭原子,在乎每一分子中連於 >C=C< 之四基是在同一平面的.這個道理, 1877 年范鞜夫的作品空間之化學中已經預言過了; 1887 Wislicenus 的原子在空間之排列(Die Lagrung der Atome im Raume) 中又加以發揮.據范氏的見解,飽透式的分子 ≡C—C≡ 中, 兩炭原子都能環繞一公共軸而旋轉,非飽透的分子中之炭原子則不能.譬如有雙連線之二炭分子可當作二個正四面體,以公共之一邊相連接,其餘之四尖則爲四基所佔據.既然如此,這四基在同一平面上與連於不稱炭之四基佔據一固體之位置者不同.所以這分子只有同邊和對邊(cis 和 trans) 的異性體,而無旋光性之可能.

關於這種分子,賴貝爾的觀念,不及范鞜夫的遠甚,因爲他不能決定那四基在同一平面與否.

再者,這種同分異性, 本來 Wislicenus 研究得極其詳細; 1883 V. Meyer 和 Goldschmit 纔起首研究 oximes; 1890 年 Hantzsch 和 Werner 嘗有重要論文發表, 1892 Baeyer 纔介紹

很方便的名詞 cis 和 trans.

304. 一些特別原素所成的同分異性 —— 能成不稱原子並能有旋光性之原素,除炭外還有其他.三價之氮的化合物,如 oximes 等等,只是幾何的異性體,上節已經說過.但一分子中如果有五價之氮,並與五個不同基相連,如 NabcdX 普通程式,卻也有旋光的異性體.這是1891年賴貝爾首先取得的.范紹夫嘗用正立方體 (cube), Willgerodt 用二個相疊 (superposed)四面體, Bischoff 用稜錐體(pyramid),表示此種分子. 1899 Pope 和 Peachey 也取過氮之旋光的異性體.自此以後數年之間, Pope, Peachey, 和他人又相繼發現硫 (1900), 錫 (1900), 硒(1902), 矽 (1904) 等原素之旋光異性體.

此外還有一種特別的同分異性,是1897年以後, Werner 專門研究的.原來他對於一些特別原素有一種原子價的學說.根據這個學說,他創出 co-ordination 和第一圈 (zone) 和第二圈等說法,以分別表示那些原素的正 (principal) 副 (auxiliary) 原子價.他於是發現有些金屬如鈷,鉑,鉻等可成同分異性的化合物.不但如此,這些金屬可成不稱原子,所以可有旋光性.實際上這種化合物也曾經分離過測定過了.

305. 關於同分異性之結論 —— 從以上所講,我們已可徹底的了解同分異性之研究,與有機化學之發達,有密切關係.現在再概括的舉幾個例證.各種 terpenes 包含一些位置的異性體;各種 alkaloids 包含一些旋光性的異性體;各種糖質

中所已知和未知的可能異性體——旋光異性體——的數目更足令人驚訝不止.讀者還可以注意:從廣義上講起,不但有機,無機化學中也有許多異性體;不但化合物,許多原素也有異性體.譬如氧和臭氧之同分異形(allotropy),紅燐和黄燐,斜方硫和長針硫之多晶(polymorphism),其實也可算同分異性之一種.至於無機化合物中之多晶,或一物而有各異狀況者,也不在少數,不過比在有機化學中尚可車載斗量而已.所最特別者,新近原素中有許多同位體(isotopes)的發現,如果我們將同分異性的範圍擴充起來,似乎也可說同位體是特別一種的異性體呀!

(乙)有機的合成

306. 概論——"合成"("synthesis")一名詞,在有機化學中,以前係指從無機造成有機物體而言.這個義意,近世已不適用,於是凡從原素或較簡之物體變為繁複之物體者,皆得叫作合成.這樣一來,合成的範圍,非常之廣.所有現在已知的有機物體,用合成法得來者或者竟佔大多數.可是合成的歷史幾乎無從講起.即如各種 alkaloids 的合成,看是多麼麻煩!本章故只敘述在這個領域中或一般有機化學中六大權威 Berthelot, Griess, Baeyer, V. Meyer, E. Fischer, 和 Ehrlich 的傳略,同時將他們對於合成或其他重要工作順便提出.最後附以顯微分析,尤其是有機的,前輩 Pregl 的傳略,所以表示分析與合成之密切關係.

307. 貝提老的生平 (Berthelot, 1827—1907) ——貝提老

名 Pierre Engene Marcelin, 法國人, 1827 年十月二十五日生於巴黎.他父親是個醫生,樂善好施,母親則以敏捷多才爲世所稱;二人各以其優點遺傳於其子.他嘗在亨利第四學校(College Henri IV) 讀書,十九歲時卽得哲學榮譽獎品 —— 全法國各 Lycées 中最優等學生都許競賽之獎品.他又嘗入法國專門學校 (College de France) 習醫, 但漸漸專門化學.他少年時卽勤於工作,善於記憶,富於思想,勇於試驗.他嘗在 Pelouze 試驗室中學習. 1851 他二十五歲時卽做法國專門學校中化學教授 Balard 的助教,他的薪水每年不過 800 佛郎,幸而職務不多,他得以試驗着特別研究,三年後他的博士論文,"甘油與酸的化合,和天然脂肪之人造法," 乃告成. 1859—76 他被聘爲藥品高等學校 (École Superieure de Pharmacie) 的教授. 1861 因爲他對於有機物體的合成,法國科學院贈他 Jacker 獎品,同年法國專門學校特爲他設一教授席,他擔任之終其身.他在這裏的職務不過每年四十個自由講演,而校中有個試驗室專爲他用,所以他更有特別研究的機會.

1873 他被舉爲法國科學院會員;1889 他繼 Pasteur 的任做該院永久書記;1900 他變爲四十 Academicians 之一. 1877 英國皇家學會舉他爲外國會員;1883 贈他和 Julius Thomsen —因爲他們對於熱化學的獨立工作 —— 兌飛獎章各一個;1900 又贈他 Copley 獎章.

以專門科學之人而能同時置身政界爲國服務者,乃法

國化學家之特色.但普法戰爭以前,貝提老未嘗與聞政事,直至1870巴黎被圍時,法國政府求教於他,他乃特別研究炸藥,其結果法國的火藥一時特別勝利.1881他被舉爲終身參議員(Senator);1886—7爲教育總長;1895—6爲外交總長,1901,當他七十五歲生日,又是他初作法國專門學校的職員五十週年時,有個紀念大會開於巴黎大學,法國總統爲主席,各國科學界都有代表到會,濟濟一堂,貝氏夫人和其子孫都在座,貝氏備受熱烈的慶祝.然而他毫不以此種虛榮自足,而汲汲的鄭重聲明:眞正値得科學家的名稱者必虔誠的,無私慾的致力於一切人類的幸福.

且說貝提老三十四歲在法國專門學校作教授的那年,他纔與賢慧的嫦代佳人 Breguet 女士訂婚.他們兩家人本來相識,可是據說貝氏對於那位女士從未屬意.但有一天那女士戴着時髦的 Tuscau 帽子正過巴黎最長橋的時候,忽然遇着一陣狂風.她把頭一回,爲的是免得帽子被風吹掉,那知恰好撞在貝氏懷中!自此以後,他倆就訂下婚約,當年並行了嘉禮.他倆伉儷之情始終不渝,甚且老而彌篤;從來家庭中沒有比他們的家庭更快樂的了.他倆是同年同月同日——1907年三月十八日——死的,而且所患的同是心病!貝氏享年八十歲,其夫人也七十歲.他倆是同以國葬似的典禮葬於 Pantheon 的.

306. 貝提老的工作——貝提老的研究是有一定領域

的;從這種研究到那種,是有線索可尋的.他的工作約可分爲六種:——(1)有機的合成;(2)化學的或物理的平衡;(3)熱化學;(4)炸藥;(5)化學史;和(6)農業化學.可是在他的所有功勞中似以有機的合成爲最大.欲知這話的充分理由,只須記着雖則 Wöhler, Liebig, Kolbe, Frankland 等曾先後合成過許多有機物體,但是十九世紀上半通統過去,而有機和無機的界線,尙未完全打破.誠然,合成(synthesis)一字,還是貝提老才起首用於此等程序呢.

貝提老的有機合成又可分爲(a)醇的和(b)炭氫化物的兩部.各醇中他所研究最早的是甘油.他不但證明甘油爲醇之一種,並找出甘油能與三當量的酸化合,猶之燐酸能與三當量的鹽基化合.從甘油與各酸的反應,他又先後合成許多脂肪化合物,由簡單的到繁複的.例如他用氫碘酸就得了 allyl iodide 和 isopropyl iodide 兩種;從前者他又(第一次)造成芥末油(oil of mustard).

1855 貝提老合成了二椗醇(ethyl alcohol);1857 合成了一椗醇(methyl alcohol).第一種的合成法係用成油氣(C_2H_4)和純硫酸在一大玻器(可盛32立特)中搖動之直至30立特成油氣被吸,然後加水蒸溜.他居然得到45 g 的純酒精.可是成油氣本從酒精得來,所以貝氏又用從煤氣得來的C_2H_4試之,結果略同.這是不用發酵手續而取得酒精的第一次.第二種的合成係用沼氣.1856 貝氏先用 $CS_2 + H_2S$ 混合後通過

紅熱之銅,再將如此合成之沼氣變爲 CH_3Cl, 最後則變爲 CH_3OH. 不但如此,從 C_2H_4 和硫酸他既然得到二梡醇,從 propylene 和硫酸,他自然得到三梡醇 (propyl alcohol). 至於 propylene 乃從 propyl iodide 得來; propyl iodide 自己又從甘油和碘化燐合成得來. 他又證明更高的 C_nH_{2n} 可與鹽酸化合,先成氯化物,然後可變成各種醇類.這是合成醇類的好法. 此外 1858 貝氏認 cholesterine, trehalose, 和 meconine 爲醇類, 1863 又認 thymol, phenol, cresol 爲醇類.他又說 acetylation 爲辨明醇類的好法,至今還常用之.

現在講貝提老的炭氫化合物的合成.他嘗用氫氧化鉀吸收一氧化炭後,加水蒸溜而得蟻酸. 1856 他用蟻酸鋇來蒸溜,其結果得了 propylene, butylene, 和 amylene. 1860 他用 C_2H_4 和 HI 合成了 C_2H_5I; 1867 他又利用 HI 在高溫時之還原性格將 benzene 變成 hexane 誘導體. 關於 acetylene 的研究,似乎還有幾個特點可以注意.第一,這個炭氫化合物雖是 Edmund Davy (兌飛的兄弟) 首先發現的, acetylene 的名目卻是貝提老給的. 第二, 1862 他在電弧中將 acetylene 直接的從二原素合成.第三, 1866 他找出強熱 acetylene 可使之結合變爲 benzene.

以下講貝提老的其他工作.從甘油與酸質化合之需時間,就引起 1861—62 貝提老和其學生 St. Gilles 研究有機鹽化 (esterification) 的速度. 1869 他又研究一物體溶於二溶媒

中之分配.例如琥珀酸 (succinic acid) 溶於以脫和水時,無論溶解多少,其分配係數爲一恆數,熱化學是貝提老其初就研究的.及至1879他有關於熱化學的書籍二本,後來(1898)又有二本,出版.他完全證明 Hess 的定律,但完全成立個不確實的原理,所謂"最大工作之原理" ("The Principle of Maximum Work"). 自1870起,他特別研究炸藥;他有個"爆炸波" ("L'onde Explosive," 他所給的名字)學說.1869他到埃及參與開鑿蘇伊士河典禮,於是引起他的考古思想.1869他嘗收集關於上古的化學紀載,繙譯並考訂些罕見的化學抄稿,連阿拉伯的在內,又分析些古體和古器.他著有 (1) 點金術之起源 (Les Origines de l'Alchimie) 和 (2) 研究上古和中古化學之嚮導 (Introduction a l'Etude de la Chimie des Ancient et du Moden Age). 貝提老嘗用無聲放電 (silent electric discharge) 做許多工作,例如1868使氮與 C_2H_2 直接化合成 HCN. 恰好1883他得有一塊空地,他就作爲農事試驗場之用.他不但首先指出空氣中之氮可被微生物固定於土中,並嘗實施電氣於植物以助其生長.

309. 葛列斯的傳略 (Griess 1829—1888).——葛列斯名彼得,德國人.1829年生於德國 Cassel 附近之 Kirchhosbach. 他幼年時雖然是個頗有希望之人,但在德國總難得安心用功.當他在 Cassel Jena, Marburg, Munich 和第二次在 Marburg 肄業之後,當第十二學期時,他才起首用功,并偶留在化學實驗

室中做些工作.他是 Kolbe 教授的學生.1856 年,他很不容易的才得 Kolbe 之推薦,在某染料工廠中有一位置.不料過了不久,一個粗心工作者竟不戒於火,將工廠燒掉了.於是葛氏被人解僱,乃回到 Marburg 在 Kolbe 手下工作;他此時乃從一個漫不經心的學生,一變而為勤奮之模範,其師長無不驚而異之.在1858年秋天,A. W. Hofmann 到 Marburg 參觀,Kolbe 遂將葛列斯介紹給他.蓋葛氏的父親乃一寒素人家,不能繼續供給他在大學中讀書.

葛列斯於是隨 Hofmann 到倫敦并在皇家化學院中做他的助理,但不甚久.1862年某公司聘他做工業化學師,他乃離開化學院,去到一個設在 Burton-on-Trent 的著名釀造廠中工作.他在這釀造廠中繼續擔任職務,共二十六年,一直到他死的時候.他在那裏每日須在實驗室中工作六七小時,并不准發表其工作的結果.雖然如此,他有一些最有價值的科學研究,也是在那裏做的.他恆於餘暇即在他自己專有的實驗室中研究 diazo 化學的反應.這問題是他在 Marburg 和在皇家化學院時已經引起興趣的.

葛列斯證明用亞硝酸與芳香 amino 化合物反應可得 diazo 化合物;這是以前所未曾注意的.不但第一個 diazo 化合物是葛氏發現的,從 1859—63,他還發現了許多種們的特殊性質,也是他首先研究出來的.所以當時他有接二連三的關於這種特別研究的論文.他的 diazo 化合物之發現與研

究,又引他到 azo- 染料上去.他的工作,在染料工業上是根本重要的.他於是成功了一種大工業的父親.

葛氏是個精巧的實驗家,其觀察力極富.1862他曾發現 diazoamido benzene; 1866 發現 diazo benzene amide, 1867 他發現 Bismarck brown; 1889 發現 Congo yellow. 此外 1867 他有 constitution of betaïenes 的研究;1872 有測定 orientation 的研究.他死於 1888,時年五十九歲.

310. 巴雅的傳略(Baeyer 1835—1917)——巴氏名 Johann Friedrich Adolf, 普通稱爲 Adolf von Baeyer, 或寫作 A. von Baeyer 或 v. Baeyer, 德國人. 1835年十一月三十日生於柏林.母親是猶太人.據 Emil Fischer 告訴我們,巴氏因血統關係,頗能兼有兩民族之特殊優點.當他年齡方才十餘歲時,他就發現一種銅和鈉的雙炭酸化物.他又於少年時有藍靛之實驗;這就是引起他對於這染料的興趣起點.及至經過二十年的研究之後,這個天然植物染料,竟被他在實驗室中製造成功.這是有機化學史中一個最有價值的合成.

巴雅嘗在柏林大學習物理及數學,但因在陸軍中服務一年,他的學業不免間斷.嗣後他就到 Heidelberg 從學於本生氏.那時本生的興趣已完全不在有機化學,巴氏欲研究之,所以他的眞正導師乃凱古來.不過1858他在柏林取得學位的論文題目,關於砒的有機化合物,一定是本生所提出的.要知在 Heidelberg 地方喜歡在凱古來手下研究的機會很少,

巴氏只好在一個簡陋的私有實驗室中工作;當他發現那可怕的 Arsenic mono methyl chloride 時,幾乎送命!此後不久,凱古來被聘到比國之 Ghent, 巴氏就跟他同去.

1860 年巴氏回到柏林,不能在大學中得一位置,但因其父親的關係,只在一 Gewerbe Schule 擔任助教授,凡十二年.那裏的實驗室,其規模與建築,雖說不及 Hofmann 及凱古來所在的大學中的實驗室,然而設備等卻也甚好.巴氏的重要工作如藍靛,尿酸(uric acid),和生理化學的重要研究,即在那裏做的. 1872 年巴氏被聘為 Strassbourg 的化學教授.他在此任職凡三年,學生中之傑出者有 Emil Fischer. 及 1875, 即李必虛死後兩年,巴氏被聘為 Munich 大學實驗室主任.此實驗室係依巴氏自己的計畫而建築的.他在此繼續任職凡四十二年,直到 1917 他死的時候.

從 1860 年起巴雅先後擔任化學教席共數十年;以他的努力,其影響之大,在德國幾乎無出其右.許多主要研究,往往從他的實驗室中做出.例如 Graebe 和 Liebermann 對於 alizarin 的研究, E. & O. Fischer 對於 rosaniline 的研究,等等都是.總之巴氏和其學生 Emil Fischer 的工作,不但訓練出無數人才,并且使有機分析和合成在德國異常進步,尤其是使化學工業特別發達.

巴雅是個注重應用的實驗化學家,但在理論上亦有相當貢獻.例如 1885 年他有 "Strain Theory"; 1888 他有輪質的

Steric 公式;1892 又有 Central 公式.他一方面不斷的研究化學中常常發生之現象所謂 Condensation 的反應,一方面研究分解產物,如從尿酸所生者,得到重要的結論. Condensation 一名詞之意義,經巴雅說明後,大家咸利用之.關於這種反應,巴氏自己的努力,及他的學生(如 E. & O. Fischer, Königs, Knorr 等等)和其他(如 Hantzsch, Claisen, W. H. Perkin, Collie 等等)的工作,頗佔有機化學中重要地位.他對於輪質的學說;對於 quinoline, o-quinoline 的生成;對於同質異性的闡明;對於安定或變動(labile)的狀態之區別;對於 Condensation 與植物生成之關係之見解;對於(hydro-)phthalic acid 之工作或 indole 之發現;各有可以贊賞之處而尤以其 1863-70 對於靛藍之研究為最不朽.蓋吾人對於此物之深切認識,多半皆受巴雅之賜也.此外他將 phthalic acid 變為有色物質 (the phthëins) 在實際上亦甚重要,因一則引起 Caro 之發現美麗的 eosin 染料,二則此種物質之組成在純粹科學上亦有莫大關係.

311. 瑪雅的傳略 (Victor Meyer 1848—1897) ——瑪雅名 Victor. 以種族論,係猶太人;以誕生地方論,卻是德國人.他於 1848 年九月八日生於柏林,他的父親是個猶太商人,而智識甚富.他自幼卽受甚好的家庭教育,肄從塾師受課.十歲入一 Gymnasium, 性愛文學,尤酷嗜戲劇.十五歲時,曾決心做一戲劇專家,其父母亦未嘗強其專習化學.他之所以一變而專門化學,大概無形中受 Hofmann 和本生之薰陶而成功的.他在

大學中嘗考第一,十九歲卽得博士學位,惟當時不需論文.他是本生所最賞識的學生,所以一聲畢業,就做本生的助教.同時他做礦泉等分析凡一年.及至1868巴雅已有靛藍之合成,Liebermann和Graebe有alizalin之合成,瑪雅於是到柏林Gewerbe Schule在巴雅指導下工作,凡三年,深爲巴氏所契重.1871年,他才二十三歲時,卽由巴雅推薦,在Stuttgart多藝學院做有機化學非常教授.此處實驗室主任乃H. v. Fehling.瑪雅在此不過一年,Zürich多藝學院又聘他繼Wislecenus之任做有機化學常任教授.因爲該學院當局曾到Stuttgart偶聽瑪雅之講演卽敬佩之.

瑪雅在Stuttgart雖然不過一年,然已發現脂肪族之Nitro化合物.這是他的第一種永可紀念之特別研究.他在Zürich工作甚忙,除每週講演十二小時外,還有實驗室中的職務.然而他的兩種最偉大的貢獻,卽thiophene之發現和蒸氣密度之儀器之發明,都是在此處成功的.

講到thiophene之發現,確很奇怪.原來瑪雅嘗於講演時做實驗給學生看.一日講到輪質誘導物,他想在堂上實驗所謂indophenin反應,卽與isatin可生藍色者.那時認爲這反應是輪質的試法.這個實驗他也預先練習過.那知當場竟做得不靈!仔細考察之下,始知練習時所用之輪質與在堂上時他的助教Sandmeyer遞給他的有些不同,一係從煤膏製出之商業上用品,一係在教室用安息酸和石灰加熱取得的.這個

區別，在旁人也就輕輕放過，不再理會了，何況瑪雅又非常忙碌呢!然而他卻立刻作特別詳細精密之研究．他拿 Zürich 所有的各種輪質都試過了，結果從煤膏製成之輪質發生 indophenin 反應．其初他以爲或者這種輪質中有同分異性之物質在內．不出半月，他居然用硫酸從這種輪質中提出一種新的東西，其量不過原來煤膏輪質的0.5%，其沸點及其他性格多與輪質相似，惟能生indophene反應者，就在乎這新的東西．這就是 1882 年瑪雅的 thiophene 之發現．

自 thiophene 一聲發現之後，瑪雅和其學生以及他人，亟爭研究之．不出六年，研究材料如此之多，瑪氏即於1888出版一本 thiophene 的專書，其中一百餘篇貢獻係從他自己實驗室中發表的．至於測定蒸氣密度之儀器和方法，瑪氏於 1878 改良的，那是實驗室中及教科書中常見常用的，對於測定有機和無機物質之分子量都有莫大用處．

瑪雅在 Zürich 十三年後，到了 1885，又被聘爲 Göttingen 的化學教授，因爲那裏 Wöhler 的繼任者 Hübner 適亦逝世，特聘他去承之．他在此三年，非常努力，除繼續以前的研究外，有兩種工作最值得紀念．一是此處學生多而實驗室小，他就極力籌款設計建築一新的偉大的實驗室，在他三年後與 Göttingen 告別前剛剛落成．一是他所組織創辦的 Göttingen 化學會，因爲當時在那裏做特別研究的已有 105 位，這化學會之需要與效果，試問是何等重大呢!

1888 年, Heidelburg 的本生決計退休,一定要請瑪雅去繼任.本生是當時化學界最有威權者,他的學生非常之多,然而繼任者非瑪雅不可.足見雅氏的地位和成功.他在此一方面仍繼續以前的研究,一方面有新的貢獻例如 Steric Hindrance (1891—94); Esterification & Saponification "Laws" (1895); Iodoso-. Iodo-, & Iodonium 化合物(1895).所可惜者,他在 Zürich 時身體已經多病,此後永遠不會全愈,且時常發作.他的記憶力本來特別的強,後來竟因用腦過度而受傷.最後病劇時竟至忍無可忍,服氫精酸而自殺!這是 1897 年八月八日清晨的事,時年不過四十九歲.嗚呼傷矣!

瑪雅敏捷多才,長於辭令,嫻於音樂,到處受人歡迎.他的講演特別動人.尋常講有機化學時,總以爲無甚實驗可做,而瑪氏則每佐以實驗,預備起來,毫不憚煩.他對於研究生,尤有指導鼓舞之能力.故自成爲一代大師.他自己或和他的學生所發表的論文,計有三百篇之多.他曾和他的助教 Jacobson 著有機化學教科書,甚有價值.他生平備受推崇.英國皇家學會贈他兌飛獎章.死時正做德國化學會會長而 E. Fischer 副之.

312. 斐雪的傳略 (E. Fischer, 1852—1919) —— 斐雪名 Emil, 德國人, 1852 年十月九日生於 Euskirchen. 他父親是個富商. Emil 十七歲時雖已考取某專門學校, 卻不由得的入了商界. 幸而他志不在富, 所以不到兩年, 就入 Bonn 大學過他的學生生活.那學校裏有 Kekulé 是化學教授, Zinke 等

是助教.斐雪先從他們學習,後來又從 Rose 學分析,最後從 A. von Baeyer 習有機化學,尤其得力.

斐雪嘗與他的堂兄弟 Otto Fischer ❶ 一同研究玫瑰色精(rosaniline) 等化合物的組織,證明牠們是 triphenylmethane 的誘導物. 1874 他不但得了博士學位,並立刻做 Baeyer 的助教. 1875 他發現一個重要物體, phenylhydrazine. 利用這個物體,他纔有辨別各種糖類的簡便方法.同年 Baeyer 被 Munich 大學聘請;斐雪與他同去,但不擔任任何職務,專門做特別研究.其結果非常優美.

1878 斐雪在 Munich 做講師,同年升為 Baeyer 的副教授,並做試驗室的主任.他此時特別研究 caffeine, theobromine 等物體. 1882 斐氏被聘為 Erlangen 的正教授,三年後乃改就 Würzburg 之聘凡七年.他在那裏起了個新試驗室,設備非常的好——一切都依他的計畫.於是他和他的學生繼續做糖類和 purine 族的研究.

1892 柏林大學化學主任侯夫門死了,繼其任者就是斐雪.這是一個極其榮譽的事;因為柏林大學是德國最高學府,不是化學界頭等人物,德國政府決不聘任.要知斐雪當時提出一個條件——不替他起個大試驗室,他不應聘.大學當局自然答應了他.他於是在柏林大學繼續他的工作,但從糖類的研究漸漸轉到 enzymes 的研究. 及至 1894, 他已合成了左

❶ O. Fischer 被聘為 Erlangen 的教授,卽此種研究之結果.

旋的和右旋的葡萄糖,左旋的和右旋的水果糖,等等;他已證明了二十幾種糖的構形法(configuration),尤其是蔗糖的,乳糖的,和麥芽糖的.1894他又回頭研究他以前研究過的尿酸和 caffeine.從 1897 到 1901 的四五年間,他不但合成了尿酸,xanthine, theobromine, caffeine, 和其他,並發現了 purine (他所給的名字), 知道牠是以上各物之母體,訂出牠的構造公式.

差不多從 1900 年起,斐雪又研究另外一個重大問題——蛋白精 (protein) 的問題.蛋白精與動植物的營養非常有關係,然而非常複雜,往往一分子中含有1000以上的原子.要研究這個問題,其重要而困難可想而知.最近二十餘年來,斐雪的工作直為有機化學另闢一個新領域.大概現在知道的較為簡單蛋白質約有五十種,牠們水化後的產物約有十九種普通 NH_2 酸.自從斐雪於1899發現了,並於1901合成了,proline 之後,這十九種 NH_2 酸多半都曾被他自己或他人合成過了.又,二個以上 NH_2 酸的凝合 (condensatien) 產物,他叫作 polypeptides; 他嘗先後發明五種方法可以製造之.1907 他嘗拿十五個 glycocoll 分子和三個 leucine 分子,一個一個首尾相連的接合起來,成功一個最複雜的物體 octodecapeptide, 好像比移花接木還要容易!不但如此,合成出來的蛋白誘導體與天然的如此相似,就讓是香味或旋光性,也可以人造法得之,你道巧妙不巧妙!

因爲斐雪對於糖類和尿素母體(purine)的工作,瑞典特於 1902 贈他諾貝爾(Nobel)獎金.英國皇家學會曾贈他兌飛獎章;化學會贈他法拉第獎章.他是1919纔死的,時年六十七歲.他的作品計有三大本專書,爲他生平不朽的貢獻.一本論炭水化物,一本論尿酸母體,第三本則論 NH_2 酸, polypeptides, 和蛋白精.此外還有有機化合物的取法 (Anleisung zur Darstellung organischer Präparate)也是人所共讀的.

313. 艾理治的傳略 (Ehrich 1854—1915) ——艾理治名 Paul, 德國人. 1854 年生於 Breslau 附近.他先後在 Breslau, Strassbourg, Freiberg 和 Liepeiz 各大學肄業,并於第十及第十二學期時卽應醫藥博士學位考試.他的論文, 1878 年所作,乃關於組織的色素(histological coloring)的學說和應用.在此論文中,這位年方二十三歲的學生,卽有關於固定染料(fixation of dyestuff) 的貢獻,很有趣的.艾理治一生都是順着這些線索繼續的研究下去.以內科醫生而論,他對於臨牀實習之興趣頗少,而對於科學藥品之發達的興趣較多.他的許多支鍊學說 (Side-chain Theory); 根據這學說, 生物之原形質(protoplasma)中之類似的化合物在其化學組成中有一定"支鍊". 這些組成各有特殊之處, 并因營養, 毒質和疾病等關係,於生命大有影響.這個學說,頗爲人所注意,并加以討論.艾氏曾在柏林之 Erste medizinische Klinik der Charité 中服務,又於 1887 年擔任教授名義. 在柏林他自己專有一個實驗室.他

在那實驗室中的工作,頗有價值,足引起大家注意.爲使這種研究益加精進起見,他於 1896 年被聘到 Steglitz, 又於 1898 被聘到 Frankfort-on-the-Main. 艾氏可稱爲化學治療術之鼻祖,他的最大發現乃一種治療花柳病的 Salvarson 即所謂"606"者是也.這是一種砒的有機化合物,所以如此命名者,因製此藥時曾經過 606 次改良試驗方告成功.在一切治療藥品中沒有比這一種研究得更詳細的了. 1915 艾理治死於 Frankfort-on-the-Main, 時年六十一歲.

314. 普賴爾的傳略(Pregl 1869—1930)——普賴爾名 Fritz, 乃奧國 Graz 地方醫藥化學院院長,生於1869年.他不是有機合成大家,乃是有機分析大家.他值得特別紀念者,因他係定量的有機顯微分析(micro-analysis)方法之創始者;此方法在全世界上應用已廣.普氏其初習醫,但對於生物化學漸漸發生興趣,并與 K.B. Hofmann, Abderhalden, 及 Emil Fischer 同做些關於膽酸(bile acid),蛋白質之組成,和澱粉等的特別研究.當正做膽酸的研究時,因實驗材料之缺乏,只有幾個千分之一克的物質可供應用.於是非不得已而放棄工作,即必須獨出心裁的發現精確分析之方法.利用了一個很精細的天平再加上改良了許多儀器以精確的測定甚小之數量,他居然發明些新法,其結果足使實驗的時間和材料二者都非常經濟.嗣後各國學者,爲練習實驗上特別技術起見,多到普賴爾那裏,并樂於從他學習.他著有"定量的有機顯微分析".他曾得 Nobel 獎金.他死於 1930 年十二月十三日,時年六十一歲.



第五編　近世時代(下期)

第十九章　物理化學(Physical Chemistry)

315. 概論——上古每當自然科學爲哲學之一種,更無所謂物理與化學的界限.可見物理與化學本來像一對雙生小兒.到了近世,牠們的關係被人研究得格外周到,於是這兩位姊妹科學,更有相依爲命不能分開的趨勢.不過我們爲研究上便利起見,乃將二者分別論列,同時乃有所謂物理化學一門.眞正的物理化學,雖是逐漸發展的,但其主要部分例如質量反應之定律,熱力學之定律,稀溶液的學說,和游子學說等等之成立,卻在十九世紀下半或以後.本章以篇幅所限,只將一般物理化學史之尤關重要且有特別趣味者,聊記其大概.

(甲) 愛力,平衡,質量反應之定律等

316. 貝塞來 (1801) 以前愛力的觀念——希臘人嘗用愛 (love) 和憎 (hate) 以表示物質化合或分解之傾向,直至十三世紀點金家 Magnus 始介紹愛力 (affinity) 一名詞,嗣後常沿用之.要知希臘人對於化合力或吸引力的主張,可分兩派 Heracletus(紀元前 500)和 Empedocles(紀元前 490—430)一派,本

假定相反物質乃相吸引.但 Hippoclates (紀元前 400) 一派的觀念,恰好與之反對,以爲相似物質乃相吸引.例如酒和水,金和銀可以互相結合者各有相似之點. Magnus 相信後說.而 Boerhaave (1732) 卻改用前說,並將 affinity 與 love 二字相比擬,同時他下 love 之界說爲"結婚之慾望."

以上二說雖不相同,但都認物質互相吸引之力爲愛力.自從包宜爾時代,大家又當物質吸引之力即地心引力.於是愛力又爲地心引力之同義歧字 (synonym).牛頓在他的"光學" (Optics, 1701 出版) 中嘗將化學上小小質點之吸引,與天體中之地心引力,電磁,和電(gravity, magnetism, and electricity)之吸引子細論列,互相比較,以爲二者之不同在乎前者只於很小距離間有之,後者則可於很大距離間有之.他認愛力與距離之高冪數——比平方更高——成比例.白格門雖信地心引力爲化學愛力之原因,卻又承認二者之不同.

講到愛力本身,固然是個很大問題,近世仍難解決.要知揣測工夫,古人早已有之.他們對於愛力之解釋是很奇怪的.大概他們見宇宙間物體之繁頤,現象之錯雜,推原其故而不得,遂假定物質之構造根本上頗不相同——有圓的,螺旋的,流的,彎的,有角的,尖的,等等. Lucletius 嘗說酒的質點比較小些或圓滑些,故通過篩子快些;油的質點比較大些或彎曲些,故通過的慢些.雖在十七世紀下半, Lemery (1645—1715) 尚篤信酸的質點是銳的,尖利的;而鹽基的質點內有一種孔

隙,好像能承受酸的尖利質點似的,故酸和鹽基的愛力很大.他如金屬之溶解於酸以及沈澱之生成,他也有相似的解釋.包宜爾的 corpuscular 學說,與這種概念雖似稍有關係,他卻不去盲從而務求眞實.自此以後,各酸,各鹼,以及其他各物質的反應,漸有比較的實際觀察.於是 Geoffroy (1718), Stahl (1720), Bergman (1775),和 Wenzel (1777) 先後有愛力各表(頁 90).

讀者注意: Geoffroy 和 Bergman 都將化學反應時一個重要因子——質量 (mass) ——完全丟掉.可是利用時間為因子以測定愛力者 Wenzel 實為第一人.大概時間這個因子,實際上與愛力發生關係者,必須1850年以後,然而 Wenzel 已能在差不多百年前如此利用之;這是多麼奇怪!況且他又見到許多化學反應是可逆的嗎!

Guyton de Morveau, 猶之白格門,認愛力有一定次序,但濕度,溶度或不溶度,和過量的一成分能改變之.這也含有充分的眞實在內.

317. 貝叟來的生平(Berthollet, 1748—1822)——貝叟來名 Claude Louis, 法國人,1748 年生於 Savoy 之 Talloire, 二十四歲 (1772) 以後遷居巴黎.他先習醫學,做 Orleans 的公爵的醫生; 1780 被舉為法國科學院會員,以後乃專治化學. 1784 他在植物園, 1894 以後在師範學校和多藝學校做教授.他是賴若西埃的學生,嘗 (1787) 與賴氏等審訂化學名詞之統系.賴氏以後法國化學家當推他為領袖.但他其初相信燃素學說,所

以他的早年工作略無可取.1785年起,他乃一變而為賴若西埃的信徒.可是他們有一不同之點:賴氏設氧為酸素,貝氏卻不肯盲從.貝氏嘗先後證明氫靖酸(1787)和硫化氫(1796)之組成,知其各為弱酸性而不含氧.

1785 貝氏嘗研究阿莫尼亞,爆炸酸金,和從硝酸製取亞氧化氮之法.那年他又研究氯氣水;他雖誤認氯為氧化物,同時卻證明其無酸性.1788他研究氯酸鉀的取法和性格;1785或1788又發現次亞氯酸鉀,知其有漂白性略與氯氣相似.這是漂白工業之起點.最後他還有生平最大的貢獻,即1800年左右他的兩種著作,"愛力之定律"和"靜化學論."

且說法國當革命之後,嘗被英國海軍和德,奧陸軍包圍,不能輸入外國的硝和鐵以供製造火藥和軍械之用.貝叟來於是教法國人如何取硝使潔,如何煉鐵成鋼.及他發現了氯酸鉀,他就用之於火藥,有個爆炸慘禍(見下炸藥篇)正是法國火藥中初用氯酸鉀的紀念呢!

1792 貝叟來做造幣廠委員,曾介紹改良造幣法;1794又做農藝專使(Commissioner).當拿破崙遠征意大利和埃及時,他嘗與之偕行;他始終是拿破崙的好友和科學顧問,得過伯爵,享有最高榮耀.晚年時他又遷居巴黎附近之 Arçeuil. 貝氏父子與其他學者——La Place, Biot, Gay-Lussac, Humboldt, Thénard, De Candolle, Decostils 等——組織之 Société d'Arçeuil 常在他家裏開會.1822他死於 Arçeuil, 時年七十四歲.

318. 貝叟來的1801愛力之定律和1803靜化學論——貝叟來和其他學者嘗隨拿破崙去埃及.他們在埃及京城立個學術機關,叫作埃京學院(Institut du Caire).1799貝氏在那裏宣讀一篇論文,1801出版時乃擴充之名為"愛力之定律的研究"(Researches sur les Lois de l'Affinité).1803他又將這論文格外擴充,並稍加以修改,於是有"靜化學論"(Essai de Statique Chimique)出版.

此二作品中重要之論點有二:第一,化學反應不但視乎愛力,並視乎反應中每一物體之質量(mass),而且視乎質量的比視乎愛力的尤多.第二,反應之進行又視乎每一物體的品性和情形,尤其是揮發性和溶度或不溶度.

從這兩個論點,則知(a)化學反應進行之方向常依質量之比較多寡而定;(b)單恃愛力不能用一物質將另一物質從其化合物中完全趕出;(c)在又一方面,用適當之質量可使反應倒逆進行;(d)因一物質之揮發性和不溶度能使其"活動質量"(active mass)大減,牠們對於一種反應之最後結果,比愛力對之還有更大影響,或竟可使具較小愛力者將具較大愛力者完全趕出;(e)溫度對於揮發性和溶度大有影響,故其在反應之方向上有重要關係.

貝叟來在其論文中極反對白格門的主張:物質各有一定之愛力.所有愛力各表根據這主張以成立者,貝叟來認為不能適用.白格門說設有三物質A,B,和C,如A對於B之愛

力比C對於B的大些,則加A於化合物BC時可使C完全析出,即 BC + A → AB + C.據貝叟來則不盡然.他說:若在溶液中A的質點與BC的質點相接觸,則B的質點將與A和C各有化合.儻化合時無揮發或沈澱發生,則當B以適當比例分配於A和C之間後,即有平衡;此適當比例須依愛力和比較的質量定之.

319. 貝叟來的(I)質量(II)揮發和(III)不溶度的例子——(I)關於質量者,貝叟來所舉之例甚多.此處可引三個:

(1) $BaSO_4 + 2KOH \leftrightarrows K_2SO_4 + Ba(OH)_2$

(2) $CaCO_3 + 2KOH \leftrightarrows K_2CO_3 + Ca(OH)_2$

(3) $CaCO_3 + 2NaCl \leftrightarrows Na_2CO_3 + CaCl_2$

在(1)式或(2)式中尋常總以爲反應之進行自右而左.但是貝叟來從式之左邊起首,繼續加苛性鉀於硫酸鋇或炭酸鈣的溶液,蒸發之使苛性鉀更濃,又將右邊產物移去,居然證明反應之進行可以自左而右.他也明知此乃一酸分配於二鹽基,或說二鹽基競爭一酸,之反應,其向一方向之進行不能完全.但他用上法處理後,大部分的物質已變爲硫酸鉀和氫氧化鋇或炭酸鉀和氫氧化鈣了.

(3)式尤其特別與貝叟來之履歷有關係.尋常在試驗室中若以炭酸鈉與氯化鈣二溶液相混合,則得炭酸鈣之沈澱,如自右向左之(3)式.當貝氏與拿破崙在埃及時,他卻另有一種發現.他看見埃及某湖邊有多量炭酸鈉之生成,就悟到是

食鹽沿河衝下時與湖岸上大宗石灰石互相分解的結果.若以同式表示之,則係自左而右之反應,與尋常試驗之結果迥然相反.貝氏推究之下,乃知質量是化學反應之重要因子;愛力之小弱,可以質量之過剩補償之.原來那湖上的炭酸鈣常是大宗的過剩,所以那反應的方向與尋常不同;況且其產物又立刻衝去嗎!

(II) 貝叟來又舉種種揮發之例,證明弱酸之反應有時勝過強酸.因草酸是不揮發的,硫酸也不及鹽酸揮發之易,故有

$$\text{(i)}\quad H_2C_2O_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2HCl\uparrow$$

$$\text{(ii)}\quad H_2SO_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

此外在相當溫度之下,硫酸能將硝酸趕出,燐酸又能將硫酸趕出,也是因為這個道理.

(III) 欲知不溶度和反應方向之關係,我們可先將反應分為二種:第一是一酸與一鹽的反應,第二是二中和鹽的反應.貝叟來的第一種之例有

$$H_2C_2O_4 + CaCl_2 \leftrightarrows CaC_2O_4 + 2HCl$$

此處他知道弱酸能與強酸抗衡者,因其能生成不溶鹽.但同時他說還是不完全的反應;若用中和性的草酸鹽,沈澱更加多些.這種反應在分析上非常重要.譬如 $Pb(NO_3)_2 + H_2S \leftrightarrows PbS + 2HNO_3$,也是可逆反應,與上式頗相類似.

貝叟來對於二中和鹽之反應,研究得尤其子細,還有一一

個道理.當二酸競爭一鹽基或二鹽基競爭一酸時,相競二物質之相對愛力很要緊.但當二酸與二鹽基足數中和——即二中和鹽——在水溶液中相混合時,其強弱幾乎相等,其相競之程度不大,故愛力不重要,而溶度或不溶度乃更重要.以下都是貝叟來的實在例子:

(a) 四鹽中有一幾不溶者,則反應時沈澱析出.這是分析上最常利用之反應,不消說了.

$$K_2SO_4 + Ca(NO_3)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2KNO_3$$

(b) 四鹽中有二個的溶度甚小雖略相等,但因此二鹽在反應式之兩邊,則依濃度可使任何一個先結晶析出.

$$2KNO_3 + CaCl_2 \leftrightarrows 2KCl + Ca(NO_3)_2$$

(c) 二鹽雖同在方程式之一邊,但一個(KNO_3)最不溶於冷液,一個 ($NaCl$) 最不溶於熱液,則可用適當之溫度,使反應向一邊進行,并將此二鹽完全分開.

$$NaNO_3 + KCl \rightarrow KNO_3 + NaCl$$

320 貝叟來的學說失敗之原因—— 統觀以上所述,可見貝叟來的學說與甘德葆 (Guldberg) 和萬格 (Waage) 之質量反應的定律頗為近似.然而他的學說不爲世所信用者六十餘年,自有許多原因,其中三個如下:

第一,貝叟來對於"活動質量" (active mass) 只講"數量" (quantity),不知訂爲"濃度" (concentration) ——某單位容量中之質量.他固然也叫這種"數量"爲"mass";但他所用"mass"

一名詞,與現在我們所用的,意義上未免不同.他的"mass"乃指一物質的數量與其愛力之乘積.

第二:貝氏主張愛力之說太過,致與定比例和倍數比例之定律根本上衝突.他因質量與反應有比例,誤會到二物質可以任何比例相化合,成第三物質.例如當A與B化合成C時,儻A的質量(無限制的)逐漸加多,則C中所含之A亦如之.他承認任何情況,例如凝結 (condensatian), 澎脹,次反應 (secondary reaction) 等,都與化學反應有關係.所以照他的觀念,定比例是例外,不是常則.

其實就普通而言,二物質互相反應時,無論其質量之比例如何,所生第三物質之成分常有一定.這是定比例之定律儻二物質A和B能生成多種化合物C,D等者,則從C中某成分之質量到D中此成分之質量,固然是跳的,是猛然一變的,然畢究是有定的,有簡單關係的.這是倍數比例之定律.

第三:貝叟來不能測算一物質分配於其他二物質,例如硫酸分配於鉀和鈉二鹽基之比例率.化學分析方法本來不適用於此種測定;後來 Julius Thomsen (1854), Ostwald (1878) 等利用各種物理方法纔測定之.

321. 1850 Wilhelmy對於反應速度之研究——當質量反應之定律尚未發現以前,有二種工作已能應用此定律做定量的測定.第一是 1850 Wilhelmy 的;第二是 1861—63 Berthelot 和 Gilles 的.

要考察任何統系之平衡或化學反應進行之狀況,自然必不可擾亂那統系的情形.譬如溶液必不可蒸發使濃;有反應的其他物質必不可加入;溫度必不可增減;溶媒必不可改變.有些物理方法既能發現一統系之變化,又不至擾亂平衡,所以合乎此種需要.首先應用物理方法以測定反應之速度者,是 Wilhelmy.

講到反應之速度,我們就介紹熱力學所未論及的一個新因子——時間,講到反應之速度,我們不但知道化學上變化之最後結果,並可以知道化學上變化時所經歷的途徑.要徹底了解化學的動學(chemical kinetics or dynamics)不可不講反應之速度.

1835 Biot 曾從酒石酸旋光試驗,指示用旋光法可測量化學反應之程度.但必至1850年,這問題始有詳細的研究.原來蔗糖在含酸的水溶液中能起水化作用,漸變爲其他糖質.其旋光性與蔗糖的不同. Wilhelmy 用旋光鏡(polarimeter)研究之下,見其初極光平面右旋若干度;及化學反應逐漸進行,旋光方向亦漸漸變遷,最後則左旋若干度.他於是發現在調勻(homogeneous)統系中一物質消變之速度與其質量有比例.他並首先用微分方程式表示之.設 a 爲起首時蔗糖之數量, x 爲在時間 t 後已變的蔗糖之數量,則據 Wilhelmy,

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

式中之 k 名爲此反應之速度恆數(velocity constant).因 x 不

能直接測定,故常積分之而用下式:

$$k = \frac{1}{t}\log_e \frac{a}{a-x} \quad 或 \quad k_1 = \frac{1}{t}\log_{10}\frac{a}{a-x}$$

他的試驗給料足以證實此等式之適用.至於蔗糖水化之速度與其中酸質之力量成比例的事實,是後來(1863) Löwenthal 和 Lenssen 證明的.

322. 1861—63 貝提老(Berthelot)和紀爾斯(Gilles)的研究 —— 1861—63 Berthelot 和 St. Gilles 精細的研究酸質存在時之有機鹽化(esterification).他們證明方程式

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \leftrightarrows CH_3COOC_2H_5 + HOH$$

所代表之二反應都不完全而有一定限度;無論從式之那邊爲起點,都可達此限度,最後有相同之平衡.此限度或平衡點達到時,溶液中有醋酸和酒精各三分之一,同時有水和二烷醋酸各三分之二. Berthelot 又察知依此等比例的混合液,雖經過十七年後,其比較之數量不變,但此混合物之最後成分(composition)可用加增任一組分(constituent)之數量改變之.

Berthelot 和 Gilles 又證明反應之速度與溫度俱增,而反應之限度不受溫度之影響.又二烷醋酸和水之反應是單分子的(unimolecular)反應,而二烷醋酸和氫氧化鈉之反應則是雙分子的(bimolecular).後者反應之速度與前者不同. Berthelot 嘗指示此等反應速度之方程式,但未特別應用之.

此外則有 1865—67 牛津大學教授 Harcourt 和 Essen 的工作.他們對於反應情形與反應程度之關係和對於接連的

反應(consecutive reactions),頗有算學的和實驗的貢獻.又他們利用過錳酸鉀氧化過剩的草酸時,找出過錳酸鉀依對數式(logarithmic formula)而減去.這也都是值得注意的.

323. 攙雜(heterogeneous)統系之研究——以上所述只是調勻的化學統系.但在質量定律尚未出世以前,研究攙雜統系的已不乏人.譬如方程式 $CaSO_4+K_2CO_3 \leftrightarrows CaCO_3+K_2SO_4$ 所代表之可逆反應在第八世紀之早 Marggraf 已經知道,不過 1855 Malaguti 纔有相當的解釋. G. Aimé (1837), Deville (1857—64),和 Debray(1867) 對於化合物加熱的分解 (dissociation)尤有大可紀念的貢獻.他們先後證明(1)在一定溫度時固體的"分解壓力"("dissociation pressure")是個恆數;(2)分解壓力隨溫度加增;(3)只要有尚未分解之固體剩下,分解壓力與存在固體之數量無關.舉個實在例子: Debray 用試驗證明在一定溫度時二氧化炭有一定壓力,與存在之炭酸鈣和石灰二固體之絕對數量無關,猶之乎在一定溫度時水有一定之蒸氣壓力,與存在的水之數量無關.這個二氧化炭的特別壓力所謂牠的"分解壓力"者,乃二氧化炭之惟一壓力能與任何比例之炭酸鈣和石灰成平衡者.

此處可以注意: Deville 嘗以爲從他的試驗可以證明質量對於反應無關,其實恰好證明其關係!這種道理後來甘德葆和萬格又從純粹理論方面證實.據甘萬二氏,質量反應之定律可適用於攙雜統系,只要假定在某溫度時固體的活動

質量是個恆數,與存在固體之數量無關;換言之,固體之活動質量與其蒸氣壓力有比例.

324. 1867 甘德葆和萬格的"化學愛力上的研究" (Guldburg and Waage's Études sur les Affinités Chimiques) **質量反應之定律** —— 從貝叟來失敗以後,到甘德葆和萬格發現其定律的時候,共有六十餘年,中間雖稍稍有人在化學愛力上或平衡上做工夫,但完全無人理會,不消說了;及至1867兩位挪威教授❶甘萬二氏將這定律完全成立起來,大家還不知道注意.因之1873 Jellet, 1869—77 Horstmann 和 1877 范翰夫的工作,幾乎可算是獨立的發現這定律——後二位皆用熱力學和數學的證法.要知威廉生(1850)以後,化學的動(chemical kinetics)漸成時尚的研究.貝提老(Berthelot)的工作和名譽,尤引起甘萬二氏拿貝叟來的觀念爲根據,子細的研究這問題.他們倆的工作係從1861年起首的.1867他們遂出版其"化學愛力上的研究"一書.這書對於溫度,容量,和次反應(secondary reaction)都有相當之注意.其講換置(displacement)如 $AB + C = AC + B$ 和可逆反應尤詳.又如 A, B, A′, 和 B′ 四物質有以下之反應方程式:

$$A + B = A' + B'$$

他們說:

---

❶ 甘德葆是 Christiania 的應用算學教授;萬格是那颯的化學教授.

"生成 A' 和 B' 之力 (force) 視 $A+B=A'+B'$ 反應中愛力係數之比例而增加,但也與 A 和 B 之質量有關係.我們從自己的試驗斷此力與 A 和 B 之質量之乘積有比例.若用 p 和 q 表示 A 和 B 之質量,以 k 表示其愛力係數,則這力 $= kpq$.

"如在 $A'+B'=A+B$ 反應中 A' 和 B' 之質量為 p' 和 q',其愛力係數為 k',則復生 A 和 B 之傾向力 $=k'p'q'$.

"當平衡時,以上二力相等,即 $kpq=k'p'q'$.

"若用試驗測定活動質量 p,q,p',q',則愛力係數之關係可以求出.在又一方面,若已知此項關係,則用四物質之任何選定之比例為起點,可預先算出反應之結果."

這篇論文很能將質量反應之定律發揮得十分透闢.以下當再分別述其內容.

325. 甘萬二氏的活動質量 —— 質量反應之定律是:化學反應與每一反應物質之活動質量——不是與絕對質量——有比例.所謂活動質量者,乃單位容量中的質量,或說是濃度.這種極其重要的界說,是我們從甘德葆和萬格得來的.

原來貝叟來堅決主張:欲比較愛力,則試驗時物質之數量必須用相同比例.譬如欲比較苛性鉀或苛性鈉對於硫酸之愛力,必須用 100 份苛性鉀或 100 份苛性鈉,使與硫酸反應.如果反應後與硫酸化合者是 60 份苛性鉀或 40 份苛性鈉,則據貝氏,此二鹽基之比較愛力,即有 60 和 40 之比例率.這種

算法我們知道是不對的.

甘萬二氏在其論文中所下活動質量之定義爲"在吸引範圍中"("in the sphere of attraction")或"在動作範圍中"("in the sphere of action")的數量.他們因爲不能決定此範圍之絕對大小,故隨意擇定一種容量,例如 1 c.c.,中之數量以代表之.於是他們說道:

"讓我們用P,Q,P',和Q'表示A,B,A',和B'四物質在反應起首前之絕對數量;讓x爲變成A'和B'的A和B分子之數,又讓我們假定當反應時總容量是不變的並等於V;我們將有

$$p=\frac{P-x}{V},\quad q=\frac{Q-x}{V},\quad p'=\frac{P'-x}{V},\ 和\ q'=\frac{Q'-x}{V}.$$

將此等價值代入前式 ($kpq=k'p'q'$),並以 V^2 乘之,我們得

$$(P-x)(Q-x)=\frac{k'}{k}(P'-x)(Q'-x)$$

用此式的幫助,x之值易於求出."

當1867年時,甘萬二氏在實驗上係用當量的數目,即$\frac{重量}{當量}$,來表示P,Q,P',和Q'和x之數量.他們在其十二年後(1879)之另一論文中,纔用分子量和原子量來表示;纔將反應式中各物質之活動質量各依其分子數目訂其自乘羃數,略如現在所用之公式.

320. 甘萬二氏論反應之速度 —— 甘德葆和萬格在其

1867年的論文中,又從反應之速度論化學愛力之測定:

"當A和B二物質變爲二新物質A'和B'時,我們叫單位時間中所生之A'+B'之數量爲此反應之速度,並且我們成立個定律:速度與A和B之總力有比例.假定新物質A'和B'不互相反應,我們有

$$v = \phi T,$$

式中v乃速度,T乃總力,ϕ乃一係數,我們叫牠爲速度系數.……用x代表在時間t中所生A'和B'之數量,要表示T爲x之函數是可能的,並且既然$V = \frac{dx}{dt}$,要用t之函數測定x……也是可能的.在x和t中間找出之方程式,可用以測定愛力之系數和動作之系數(coefficient of action)."

有此一段,甘萬二氏的質量反應之定律可謂完全成立.1869范緒夫和1877 Horstmann又各從熱力學爲根據,推出幾乎相同的道理;然後大家纔知道這定律之功用.1884范緒夫又發表他的"化學的動之研究."自此以後,研究平衡和反應速度者不勝枚舉,Menschkutkin, Ostwald, Arrhenius, Walker, Nernst乃其尤著名者.

327. 甘萬二氏論文的結論 —— 假定次反應可以不計,甘萬二氏嘗應用其臆說於以下各種統系:——

(1)四可溶物質之統系;

(2)二可溶和二不溶物質之統系;

(3)三可溶和一不溶物質之統系;

(4)隨意若干可溶物質之統系;

(5)可溶各物質和氣體物質可被溶液吸收者之統系;

(6)一固體溶解後所生各氣體之統系;

(7)各氣體之統系.

他們並且於各種中各拿幾個特別例子,證明其反應之程度,實際測定的與從程式算出的大略相同.

他們1869年論文中之結論道:

"當1861我們起首研究時,我們想到,要於化學愛力之大小找出數目上的價值,或者是可能的.我們又想到:爲每一原素和每一化合物,我們或可找出一定數目可以表示牠們的比較愛力,如原子量表示牠們的重量者.……雖然我們不曾解决化學愛力之問題,我們以爲我們曾將有些化學反應——相反二力之間有平衡的狀况之反應——之普通學說,指示出來.……此論文之目的是證明:第一,我們的學說能解釋化學中普通各現象;第二,根據這學說的各程式,與試驗所得的數目上的結果,足相符合.……

"在這個領域中的研究,比現在大多數化學家所注意的研究,即新化合物之發現,一定是格外困難些,格外麻煩些,並且成功少些.雖然,我們認爲除掉這種研究外,沒有別的能使化學成個實在的確準科學如此之速者

假使此後化學家對於那自從本世紀開幕以來曾被忽略太過之一部份的科學永遠注意,我們之願足矣!"

這個結論,足令讀者想見當時物理化學之狀況如何落後,更足將甘德葆和萬格二人之志趣如何遠大,他們的識見如何卓越,和他們的工作如何切實和重要,一齊形容出來!然則我們不得不承認1867爲近世物理化學中一個新紀元,更不得不信仰甘萬二氏爲物理化學之中堅人物!

328. 紀不思(Gibbs, 1839—1903)和位相規則——質量反應定律之外,尚有位相規則,無論對於調勻或攙雜統系都能普遍的適用.但在攙雜統系中,尤以位相規則之應用至大且廣.很特別者,那定律是根據分子學說而成立,這規則是從熱力學原理推出.熱力學不論原子之變更,而論能(energy)之變更,故位相規則不依賴乎任何分子學說.這規則是論一切理化統系中各變份(components),即自由變更之constituents可用以測定一統系之compositions者,如何可以共存;是論當各變份之數(C),位相之數(P),或自由度(degree of freedom)之數(F)改變時,此統系受如何之影響,起如何之變動或變化,而歸納之於一個極方便極簡單之方程式:

$$P + F = C + 2$$

這規則是1876—78美國耶爾大學(Yale)教授紀不思發現的.紀不思名Jossiah Willard, 1839年生於Connecticut之New Haven. 1858他在耶爾大學畢業;1871年起在那裏做數

學的物理學教授.1873他有兩篇講熱力學的論文出版;1876和1878他乃分兩部分發表他的格外不朽的論文"論攙雜物質之平衡"("On the Equilibrium of Heterogeneous Substances").可惜他的論文太偏於抽象的,算學的,和概括的學理,其中共有700個方程式,而拿實際上的例子來說明其結果者絕不多見.因此這篇後來稱爲名著的運氣,至多也不過像貝叟來的"靜化學論"的運氣,在當時也是"贊者多而讀者少;"不但其內容之博大精深無人承認者大約十年以上,甚至其內容之一部分,在此十年間,居然被別人無意的從新發現了!范缙夫的"凝結統系之不適之定律"("Law of Incompatibility of Condensed Systems")有些地方與位相規則之一部分很相符合,不過前者不及後者之更普遍適用,故大衆對於這種問題,這時仍不注意.

及至1887荷蘭物理化學家Roozeboom在其"化學的攙雜平衡的各式"("Sur les differentes Forms de l'Equibre Chimique hétérogene")一書中,既將紀不思的抽象的算學去掉,又說明位相規則之應用——不但當時已知的統系可用位相規則分類,未知的也可用那規則爲指南而研究之.1891 Ostwald又將紀不思的那篇論文譯成德文;1899 Le Chatelier將牠譯成法文;於是位相規則乃受相當的歡迎,於是Willard Gibbs的名譽乃不可一世.1881美國波士頓學院贈他Rumford獎章;1901英國皇家學會贈他Copley獎章.他死於1903,時年

六十四歲.

1890 以後,關於位相規則之作品,一年多過一年,其尤著者,是 1893 Meyerhoffer 的, 1897 Bancroft 的, 1901 Roozeboom 的, 1904 Findley 的. 1896 Ostwald 在其"教科書"(Lehrbuch) 中也用位相規則爲根據去講化學平衡.再者從1887到現在,利用位相規則以研究攙雜平衡者日衆,而 Roozeboom 自己的貢獻尤不一而足.例如冰,水,和水汽之統系,水和二氧化硫之統系,氯化高鐵的或硫酸鈉的各水化物之統系,都是.

329. 位相規則之應用 —— 位相規則可用於冶金學,地質學,和其他種種,其範圍很廣.牠能使我們用製圖法知道一統系中有無新化合物之生成,並能使我們不用尋常分析卽知在各異情形之下一統系之各異的 composition. 至於統系之分類所以爲位相規則之最大用處之一,以及分類之益處和分類法自己,以下都可稍講幾句.

先講分類法:最方便的,是先照各統系中變份之數目來分.例如有一,二,或三變份者,分別叫作第一,第二,或第三級(order)之統系.同級之統系,再用位相規則照自由度之數來分. Ostwald 的"教科書"中說:

> "一變份之統系可成三組,有 0, 1, 和 2 自由度;二變份之統系可成四組,有 0, 1, 2, 和 3 自由度; n 變份之統系可成 $n+2$ 組,有 $0, 1, 2, \cdots\cdots n-1$ 自由度."

更進一層可照位相之狀態來分.例如氣態位相之統系,

液態位相之統系,固狀位相之統系,氣和液位相之統系,固和液位相之統系,氣和固位相之統系.

一切物理的和化學的統系,無論已知或未知,往往有看起來很不相似而實際上相似者,也有看起來很相似而實際上不似者.用分類之法,則關於各統系中之各平衡情形,自可得許多的確知識.所有自由度＝0之統系,其性格大概相同;所有自由度＝1者,其性格大概相同;餘類推.

330. Le Chatelier-Braun的原理等等——從上文看來,那位相規則對於一切平衡好像個獨一無二的定律;其初Roozeboom也有這樣感想.要知(I)若拿這規則與質量反應之定律比較,則相對之下,這規則只是定性的,那定律是定量的;(II)這規則必與移動平衡(mobile equilibrium)之原理同時並用.那原理是1884 Le Chatelier和1887—88 Braun獨立的發現的,故又叫作Le Chatelier-Braun的原理.關於這第二點,Pattison Muir和Bancroft各有一個說法,可以轉述於下:——

Pattison Muir說:

"位相規則能告訴我們一切化學的和一切物理的統系之平衡之普通情形;但當統系之外界情形變更時,不能使我們預料應有的變遷之方向.能作定性的這種預料者,須用van't Hoff的移動平衡之定律和Le Chatelier的原理,……"

Bancroft在其"位相規則"之引言中說:

"關於平衡之一切定性的實驗的給料,應當作為位相規則的 Le Chatelier 原理之特別應用.同時各現象定量的分類,主要之原理,應當是質量定律和范霍夫的 theorem (即 $\frac{d.\log K}{dT}=\frac{q}{2T^2}$)."

此外還有 1891 Nernst 介紹的分配定律(distribution law),在攙雜統系中也非常有用,但是此處不必多講.

(乙)氣體定律,熱力學的定律等;分解(dissociation)和聯合(association)

331. 氣體各定律和運動學說 —— 氣體的許多物性,比液體或固體的物性,研究得較早.不但研究,有些關於氣體的重要定律也是很早就發現過的.原來各種氣體,大概都服從相同之定律. 1660 我們即有包宜爾的定律,但 1670 馬力鰲(Mariotte)❶也獨立的發現過. 1685 我們有查爾斯(Charles)❷的定律,但 1802 多頓和 1808 蓋路賽也各自研究過. 1802 則有亨利(Henry)的定律, 1807 又有多頓的部分壓力之定律, 1808 又有蓋路賽的化合容量之定律.阿佛蓋路的定律是他 1811 年訂下的臆說,而 1814 安倍又申說過的.氣體播散之定律,是 1831 格雷亨姆(Graham)成立的,不過播散現象 1804 Leslie 和 1820 Schmidt 已考察過了.

在 1837 那麼早的時候, Bernoulli 就認氣體各質點能以

❶ E. Mariotte(1612-84)法國最早的實驗物理家之一.

❷ J. A. C. Charles (1746-1823) 法國物理學教授.

很大速率沿直線前後移動.1845 Waterson 原有一篇論文,其內容深合近世的氣體運動學說,可惜那論文當時並未付印,直至 1892 Rayleigh 才將牠發現出來.所以必至 1850 Joule 纔用物理的方法測算氣體運動的平均速度.1857 Clausius 和 1860 Maxwell 推廣前說,並施以格外精密的運算,然後近世的運動學說乃有最穩固的基礎.後來 Boltzmann 和 O. E. Meyer 等又各以著述發展這學說而集其成.

氣體定律,猶之一切其他定律,只是大概眞實的.許多學者旣然考察過牠們的精確程度和與牠們差異的原因,其結果不得不將以前的式子加以修改.然必到了 1881 纔有 van der Waals 的方程式出現.在一定狀況之下而且爲應用於單一(非混合的)氣體時,我們尙有貝提老 (Berthelot)的方程式.這些方程式如此精細,此處不便多講.

332. 熱力學的三定律 —— 熱力學 (thermodynamics) 不僅論熱和動,乃論當一統系有物理的或化學的變更時,各種能 (energy) 的變更之數量和方向.牠的範圍極廣.所以德國化學教授 Sackur 說過:"人人應當承認只有用熱力學爲基礎纔能徹底了解物理的化學和其在科學上和工業上的效用."

熱力學中有三定律.第一是說:一種能量不見時,必有另外一種或數種能量發生,或說一個獨立統系之能量總是不變.這即能量不滅 (conservation of energy) 之定律,又叫熱力

學第一定律.第二定律是說:不藉外界工作之助,熱自己不能從較熱之物體移到較冷之物體;或說一個獨立統系有任何變更時 entropy 總要加增(設 S 爲 entropy, Q 爲熱量, T 爲溫度,則 $dS = \frac{\partial Q}{T}$). 第三定律是說:在絕對零度時如果每一固體原素之 entropy 作爲零,則在絕對零度時每一純粹固體物質的 entropy 將等於零,但任何其他物質的將大於零.

第一和第二定律都是由經驗成立起來的,其確準說法非用含有數量的方程式不可.但 1842 Joule ❶ 所發現的熱的機械當量 (mechanical equivalent of heat) 可算代表第一定律; 1824 Carnot ❷ 用循環式(cycle)所說的原理可算代表第二定律.至於第三定律不過是二十世紀以來的新發現,大概以 Nernst ❸ 的 heat theorem 爲基礎,而 Planck ❹ 的能量學說 (quantum theory) 又引申證實之者.所謂那 heat theorem 者,乃 Nernst 1906 首先提議以測定化學愛力與反應熱之關係.所謂能量學說者,乃假定顫動原子或電子 (electron) 所放出之能 (radiant energy) 是不繼續的,是有量可數的,其單位就

❶ Joule (1818-89)英國造酒者.他放水於隔離的瓶中,急速攪動之,見水的溫度加增,於是發現熱和力的關係.

❷ Carnot (1796-1832) 法國陸軍中工程師,是個少年大思想家;可惜三十六歲時因患虎列拉死於巴黎.

❸ W. Nernst (1864—)以前 Göttingen 大學,近年柏林大學物理化學教授.

❹ Max Planck 柏林大學物理教授.

叫作能量(quantum)

單用那第一和第二定律和反應熱,要算出化學平衡,幾乎是不可能的.有了這第三定律,我們乃能單從熱的給料算出化學平衡或 free energy 的價值.不但如此,Boltzmann 和 Clausius 嘗假定 entropy 可有任何正的或負的數值. Planck 則利用 Nernst 的 heat theorem 說明 entropy 永是有定的,正的數值,不過此值隸各物質的化學性格. Einstein 還有一個學說,以為在固體中熱能(heat energy)是由於各原子之顫動,那顫動的能永是 quantum 的整倍數.

333. 氣體之變液 —— 氣體變液之可能,雖曾經法拉第想到,並且他自己也曾使 NH_3 和 SO_2 等變為液體,但必至1863 Andrews 纔說明氣體變液之普通適用方法.他認每一氣體各有一特別溫度,叫作臨界溫度 (critical temperature).要使氣體變液,溫度必不可高於此點.在此溫度之下,恰能使某氣體變液所需之壓力和那時該氣的容量,叫作臨界壓力和臨界容量.關於臨界數值之理論,1884 Mendeleef 和 1894 Ramsay 和 Young 很有研究.且說 1873 荷蘭的 van der Waals 曾從理論一方面, 1877 瑞士的 Pictet 和法國的 Cailletet 曾獨立的而幾同時的從應用一方面發達之,於是氧氣可以變液了.嗣後英國 Dewers 和荷蘭 Kammerlingh Onnes 也研究此問題. 1894—95 Linde 和 Hampson 利用 1852—62 Joule 和 Thomson (即 Lord Kelvin) 的試驗 —— 故有 Joule-Thomson's effect 之

稱——製造一種機器,纔能製大宗液體空氣,而無須另用冷劑(refrigerating agent).不久又能製大宗的液體氫氣,然後一切氣體幾無一不可變爲液體甚至變爲固體.既然如此,不但昔日"永久氣體"之名詞當然不能存在,絕對零度現在也儘可達到,許多低溫度的試驗正足耐人尋味呀!

334. 反常的蒸氣密度——從蒸氣密度的試驗,固然可以利用阿佛蓋路之定律以測定分子量;但有些物質,其尋常分子量已經用別的方法知道得確實可靠,而從蒸氣密度算出的,卻覺與之大不相同.一有時小至$\frac{1}{2}$或$\frac{1}{3}$,有時大至二倍.這並非阿佛蓋路定律不適用,乃蒸氣密度反常之故.至於蒸氣密度之所以反常者,大概因爲在某溫度時各該蒸氣分子之分解或聯合(dissociation or association).

335. 分解之各例——先就分解而論,1838 Bineau 察知 NH_4 和 PH_4 之各固體鹽類變氣後,其蒸氣密度乃其組分(components)的蒸氣密度之中數,換言之,卽各鹽之分子量,從此等密度算出的,不過以下各式左邊符號代表之重之一半:

(a) $NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$

(b) $NH_4 \cdot HS \rightarrow NH_3 + H_2S$

(c) $NH_4 \cdot CN \rightarrow NH_3 + HCN$

(d) $PH_4Br \rightarrow PH_3 + HBr$

(e) $PH_4I \rightarrow PH_3 + HI$

1857 坎尼日斐和 1858 Kopp 都假定這是由於 NH_4 鹽或 PH_4 鹽之分解.

1847 Cahours 知道:

$$PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$$

同年 Grove 用白金加熱發現水之分解:

$$2H_2O \rightarrow H_2 + O_2$$

以上是論一物質分為二物質之分解.尚有分解前後同是一物質而性格不同者,例如:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

這是普力司列所發現而 1862 Payfiar 和 Wanklyn 始詳細研究的.此外尚有原素之分解,例如:

$$S_8 \rightleftarrows 4S_2$$

這是杜瑪所發現而 1860 Deville 和 Troost 詳細研究的. 1857 St. Claire Deville 纔介紹分解 (dissociation) 一名詞,並下個定義,說 dissociation 為單用熱能使物質"自解"(spontaneous decomposition).照這定義,不可逆的(irreversible)反應如 $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$ 者,也可叫作分解了.但是 1863 以後,這名詞之應用只限於可逆反應.

336. Deville 的"熱冷管"的試驗 —— Sainte-Claire Deville (1818—81),杜瑪的學生,嘗繼 Balard 的任在巴黎師範學校做化學教授.他嘗於 1849 年發現 N_2O_5,嘗用孚勒法大宗製鋁,又嘗與其繼任者 Debray 研究精製鉑屬之法.可逆(reversible)

反應本來不易測驗;有些反應在高溫時雖有分解,及冷卻又復原,自然看不出什麼變化. 1864—65 Deville 首先發明所謂"熱冷管"("hot-cold tube")為這種試驗之用.法以內外兩管相套,外管要熱,用瓷的;內管要冷,用黃銅或汞合銀(amalgamated silver) 的;使氣體從二管中間通過,故能一方面使其溫度很高至於分解,一方面冷的很快,分解的產物來不及復原.於是他證明水,二氧化炭,一氧化炭,二氧化硫,和鹽酸氣的分解:

$$(1)\quad 2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$$

$$(2)\quad CO_2 \rightleftarrows C + O_2$$

$$(3)\quad 2CO \rightleftarrows C + CO_2$$

$$(4)\quad 2SO_2 \rightleftarrows S_2 + 2O_2$$

$$(5)\quad 2HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2$$

炭和硫則凝結留下,氯則更與汞合銀化合.

讀者注意, Deville 為研究分解最早的人,但凡用驟冷法不能取得產物者,他不認為分解.例如 NH_4Cl, PCl_5, N_2O_4, 和醋酸皆是.

NH_3 和 HCl 化合非常之快,一遇冷則立刻變為 NH_4Cl, 因此"熱冷管"之法不足以測驗 NH_4Cl 之分解. 1862 Pebal 始利用播散之速率將 NH_3 和 HCl 分開.

337. 聯合 (association)——現在我們知道在 150° C. 以下,醋酸之蒸氣密度略與$(CH_3 \cdot COOH)_2$之分子量相當,這個現象就叫聯合又叫疊合 (polymerisation).在很早的時候,1844 年,

Cahours 已發現這個例子,二十世紀以來,Guye, Tammann 等的工作更有大可注意之價值.

大概水汽中多是 H_2O 之分子,液體水中多是 $(H_2O)_2$,固體冰中多是 $(H_2O)_3$. 但是據 Tammann 1910—13 的研究,固體之冰可分爲輕冰和重冰兩種,每種又可再分爲幾類.

(丙) 稀溶液和滲壓,蒸壓,沸點,和冰點

338. 滲透壓力 (osmotic pressure) —— 所謂滲透壓力(省作滲壓)者此處可先說明.譬如溶糖於一杯茶中,不久滿杯的茶都是甜的,攪之更快.因爲在溶液中糖之質點,猶之氣體,具有擴散性,永遠移來移去,故能使其溶液中之濃度到處都一樣.此種擴散性就是滲透壓力或溶液壓力 (solution pressure).

但這壓力如何測量呢?假使有個薄膜,使一種水溶液,例如糖水溶液,和純粹之水各在膜之一邊;又假使兩邊水之質點能往來滲透此膜,而糖之質點則不能.那末,糖液一邊——濃度較大的一邊——有過剩之力,傾向於滲透薄膜而不得.所以這力叫作溶質 (solute)的滲透壓力,那薄膜叫作半透膜 (semi-permeable membrane).

滲透壓力不但在化學上,并且在植物學和動物學上佔一重要位置.膀胱 (bladder) 滿裝酒精放水中,則漲大甚至潰裂.此事實在第八世紀時 Abbé Nolet 已經知道,而不知其爲滲透壓力問題.首先研究這問題的是 M. Traube. 他當 1867 試驗人造植物細胞時,發現一種半透膜,用低鐵精化高銅

(cupric ferrocyanide) 製的.但欲直接測定滲壓之絕對數值頗不容易.因爲不但須用嚴格的半透膜,并須很堅固的纔行.1877 Bonn 大學植物學教授 Pfeffer 將低鐵鯖化高銅沈澱於有孔盆上,纔得適用的強固半透膜.他於是做了許多很有價值的測定.自此以後,研究滲壓者頗多.稀溶液的學說,就是這種研究的最大結果.

二十世紀以來,這問題還有二種進步.第一,Pfeffer 不知 PV=RT 式中之 V 究應代表溶媒 (solvent) 之 V 或溶液之 V. 1903 美國 Morse 和 Frazer 用 V 代表溶媒之容量,其結果乃更精確些.第二,以前只能測量比較的稀溶液中之滲壓,近來 Lord Berkeley 和 Mr. Hartley 特用一種器具能測定濃溶液的滲壓至 100 以上大氣壓者.

339. 范額夫的傳略 (van't Hoff, 1825—1911) —— 范額夫❶名 Jacobus Henricus, 荷蘭人, 1852 年八月三十日生於 Rotterdam.他幼時入私塾讀書,長於算學,但音樂及運動亦其夙好.十五歲後始入"Hoogere Burgerschool"習化學,尤注意試驗.他和他的同學們嘗於星期日私自到校中做試驗——以少年好奇之故,特別揀爆炸或有毒的藥品試驗.及被校中查出禁止後,范氏乃在家中試驗,并向觀者收費若干,以爲添買藥品和器具之用.1869 他入 Delft 的多藝學校二年,又入

❶ 這名字的寫法和拼法有(1) Vant Hof, (2) Vant Hoff, (3) Van't Hof, (4) van't Hof, (5) van't Hoff 等多種.尋常用的是第五種.

Leiden大學一年,然後纔決意專門化學.他於是到Bonn大學從凱古來學習一年,又到巴黎從費慈學習一年.他非常崇拜凱古來.他在費慈的試驗室中與Le Bel爲同學,不久他倆幾乎同時的發現一種重要學說(443頁).不過很奇怪的,他在Bonn的時候,并未得凱古來的賞識;在巴黎的時候,既未做什麼實際研究,又未與Le Bel談過四面體的隻字!

1874年范霍夫回國後,以不甚重要的論文,得了Utrech大學的博士學位.同年四個月後,他纔用十一頁的小册子,發表他的第一種不朽作品,論原子在空間之構造❶.不過當時范氏纔二十二歲,在科學界尚不著名,那作品又是用荷蘭文寫的,那裏能使人信仰或注意呢!德國教授Kolbe甚至極力詆毀他不留餘地.范霍夫那時非常不得意.他想在學校裏謀個事,但是某校當局笑他道:"他好像有點骯髒(slovenly)的樣子.我恐怕學生要與他種種爲難."他在本國如此失望,乃想跑到外國去過個前途茫茫的生活.幸而他父母勸他耐心下去.他不得已乃登報要做私塾教習,但也沒有成功.

那知等到1876年的時候,忽然另有一位德國教授Wislicenus(見後)寫信給他,表示對於他的那篇作品很覺滿意,並且說牠不但能解釋以前不能解決的問題,並能爲有機化學開一新紀元. Wislicenus又請范氏讓他的助教Herrmann

❶ 因爲這種貢獻,1893年英國皇家學會贈他和Le Bel以免飛獎章

博士將牠譯成德文,自己並替他作序.

自此以後,范翰夫的聲價日增.1876他即做獸醫學校的理化教員.1877他二十五歲時,對於質量反應之定律頗有貢獻.那年他被聘為Amsterdam大學講師,次年即被公舉為教授.他一共在那裏做教授十八年.他的試驗室很小(1891纔另行建築),所教功課又很繁重,然而同時他卻有些重要研究——1878氮的固體化學(stereochemistry)之成立;1880氣體定律和稀溶液的關係;1884化學的動學之研究("Etudes de Dynamique Chimique")之出版;1885化學的平衡之定律("Lois de l'Équilibre Chimique");1886沸點和冰點與蒸氣壓力之關係;1884—92測定過渡點(transition points)的方法;都是.

讀者注意:范翰夫所以成個物理化學大家者,因為他是個思想大家,善運用他的算學知識——雖然不十分高深——於一切化學現象.他的化學的動學之研究可說是他的第二種不朽的著作.要知道這次作品雖未受着冷酷的批評,卻也沒有立刻的歡迎.這是因為當時化學家不知應用算學於化學的原故.及這研究出版之次年,1886,瑞典Arrhenius纔稱贊道:"雖然這位作者以前曾在啓發天然的秘密中得到卓越的成功,他以前的成功將被這個作品所掩了."

當1887的時候,范翰夫如此馳名,Leipzig大學要請他去擔任新設的物理化學教授一席.可是Amsterdam大學當局一得此種消息,立刻提出挽留他的辦法,例如就日特為他

建築個理化學院.及至1894,柏林大學又三顧草廬似的請他去做教授——那大學中既專派代表去聘請,德國重要機關和重要學者也都特別勸駕.自然荷蘭大學仍竭力留他;他其初也不肯離開本國.後來德國一定要請他去,只要他每星期擔任一小時的功課❶,並且代他設備隨便他研究什麼所需的私有試驗室.最後1896他乃不得不"楚材晉用"了.

他到德國後研究的是 Stassfurt 地方的堆積物.關於這種研究,1896—1906 他和他的合作者著有五十篇以上的論文.1906他又轉而研究生物化學中的 emzyme 反應.1900 他被舉爲德國化學會會長.1901 他得第一次的 Nobel 獎金.1909普魯士科學院贈他最尊的 Helmholtz 獎章.

且說范霍夫的名譽既大,各國科學大會往往少不掉他,他也喜歡與他的同志們聚會,因此,1890他曾到 Leeds 參與英國科學協會的集會;1893他到巴黎化學會講演,次年被舉爲 Legion of Honor;1894 他到德國化學會講演,二年後乃就柏林大學之聘.1898他曾代表柏林大學,德國科學院,和德國化學會,到Stockholm參與白則里五十週紀念會;1901他到美國參與芝加哥大學十週紀念會;1903他又到英國Manchester參與多頓的原子學說的百年紀念會;1904他又做德國化學會代表,到 Munich 參與 Baeyer 七十歲生日會;1906 他被聘到 Vienna 去講演,同年又到意大利去看 Vesuvius 的噴發.

❶ 他在柏林大學的講義共有三本.

范輯夫的身體夙不強健;他嘗患蒿草熱症(hayfever)和肺癆病(tuberculosis)多年.1910他的肺病尤其利害.到了1911年三月一日他就死了,年紀不過五十九歲.

340. 1885范輯夫的稀溶液學說——絕對滲壓既然不易測定,故化學家其初特別注意於同滲溶液(isotonic solutions),即滲透壓力相同之溶液.1884 Amsterdam 的(Hugo) de Vries 特別研究同滲.及他將其研究告訴范輯夫後,范氏立刻知道滲壓現象在理化上之重要,自己又加以詳細研究.范氏既從Pfeffer 試驗的結料指出滲壓合乎包宜爾的和查爾斯的定律,又用熱力學證明之.於是1885化學上乃有一新紀元之稀溶液學說——在某溫度時,溶液中一溶質之滲壓,與其若為氣體佔與溶液所佔相同容量時之氣壓一樣,只要溶液如此稀薄,溶質所佔之容量可以不計;換言之,在稀溶液中滲壓與氣壓同值.

341. 范輯夫的因子"i"——從這種結論,可見稀溶液中適用 PV=RT 公式,可見溶液與濃度有比例.不但如此,若溶質為同類的各種物質,則依其相當的分子量(equimolecular weight),溶於同容的同一溶媒後,其所生滲壓相同,或說阿佛蓋路的定律亦可適用於此種溶液.讀者注意必須同類物質,乃有比較.所謂同類者譬如糖,醇,醚,可塞方,和其他不電離之物質為一類;強酸,強鹼,和各鹽另為一類.第二類的滲壓有反常大之值.譬如鹽酸,硝酸鉀等在溶液中好像有程式所代

表的二倍之分子數.當范荷夫初發表其溶液學說時,他不明白爲什麼有此現象,於是他用一個因子"i"放入氣體方程式中,使成 PV=iRT,以表示反常大的滲壓.

342. 1881-84 婁爾特(Raoult)對於溶液之冰點和沸點之研究——鹹水比淡水之冰點低些的事實,雖在1788那麼早的時候,已經凱文第旭之助手 Blagden 首先研究過.他知道凡同一化合物之溶液,其冰點之下降與濃度有比例.但此後幾乎過了一百年,這問題尚未有相當的解釋.❶直至1881婁爾特教授做了極多試驗,纔找出在同量的同一溶媒中溶液的冰點之下降,與其中溶質之分子數目成正比例,與溶劑的分子量成反比例.他並找出若將各異溶質,依其分子量爲比例之重溶於同量的同一溶媒,則冰點之下降各相等.

溶液沸點之上升,也久已知道.1822 Faraday, 1824 Griffiths, 和 1835 Legrand 也都考察過,然尚不得要領.及婁爾特做過冰點的研究和其他試驗後,纔證明溶液沸點之上升與其冰點之下降,結果相似.

又婁爾特試驗所用的溫度表是"洪水前的古式的"("antediluvian"),1888 Beckmann 爲此種測定起見,發明了非常精細的溫度表,現在叫作 Beckmann 的溫度表,他自己和各化學家都利用之.

343. 冰點下降與有機化合物的分子量的關係——1882

❶ 1861 Rudorff 和 1871-72 de Coppet 都考察過溶液冰點之下降.

斐爾特特別研究有機化合物對於溶媒的冰點之關係.他求得的數值可分爲二種:(1)下降系數 (depression coefficient),卽 1 g 溶質在 100 g 水中所生之下降;(2)分子下降 (molecular depression),卽下降系數用溶質之分子量乘之.從他的種種試驗,他發現有機化合物之分子下降乃其中各原子下降 (atomic depression) 之平均數.至於各原子下降,視乎各原子的本性,不視乎其在一分子中之地位.他算出 C, H, O, N 之原子下降是 15, 15, 30, 30,譬如化合物 $C_pH_qO_rN_s$ 之分子下降,他可以用

$$\frac{(p\times 15)+(q\times 15)+(r\times 30)+(s\times 30)}{p+q+r+s}$$

式算出.欲求一化合物之大概分子量,他說只要拿下降系數除分子下降卽得.

試舉草酸爲例.從分析和分子量運算,草酸的可能分子式有 CHO_2, $C_2H_2O_4$, $C_3H_3O_6$, 等等,但無論用那個分子式,算出的分子下降都是 $\frac{15+15+(2\times 30)}{4}=22.5$.

斐爾特又求出草酸的下降系數是 0.255, 故其大概分子量 $=\frac{22.5}{.255}=88.3$;故知 $C_2H_2O_4$(分子量 $=90$)爲草酸之正當分子式.

這種發現,立刻喚起有機化學家的注意.因爲他們以前無可靠方法可以測定不揮發物質之分子量,現在可以在溶液中測定了.

又斐爾特做過的冰點下降和沸點上升之試驗,極多極詳,此處不暇枚舉.所當注意者,他找出以下化合物在各異有機溶媒中,其分子下降,大概可有兩個數值,這個差不多是那個的二倍.醋酸之值有18和39;蟻酸有14和28;輪質有25和49;nitrobenzene 有36和72; ethylene dibromide 有58和118.這本來有點奇怪.不但如此,照斐氏的試驗,許多鹽類,強酸,和強鹽基何以每有反常大的冰點下降和沸點上升,其初尚是疑問,後來纔從他方面得着解釋.

344. 1887 斐爾特對於溶液的蒸氣壓力之研究 —— 在1822年那麼早的時候,雖然已經知道溶液之蒸氣壓力(省作蒸壓),比純粹溶媒的低些,但 1855 Wüllner 纔用試驗發現如果溶質是不揮發的,則溶液的蒸壓之下降與溶解物質之數量有比例. 1887 斐爾特用以下五種化合物, terpene, nitrobenzene, aniline, methyl salicylate, 和 ethyl benzoate, 取每種各異重量,在恆溫時試驗以脫的蒸壓之下降.他又用各異化合物在十一個溶媒——水,三氯化燐,二硫化炭,可斐方,四氯化炭, acetone, amylene, benzene, methyl alcohol, methyl bromide——中試驗.其結果都是:溶媒蒸壓之下降與溶質之分子數目有比例,只要在溶媒每 100 分子中溶質之分子數不大於15.又以分子重量爲比例之各異物質溶於等容的同一溶媒,則蒸壓之下降各相等.他又從相對的下降 (relative lowering)發現一個規則:相對的蒸壓之下降(即實在的下降

與原來蒸壓的比例率)等於溶解物質之分子數與溶液中分子總數之比例率.

此時范韜夫的溶液學說已經成立.他又從理論方面找出冰點之下降和沸點之上升與蒸壓之下降的關係,又找出牠們三者各與滲透壓力的關係.於是在溶液中測定分子量之各方法乃有確切保障,而溶液學說乃大告成功.

(丁)傳電度和游子學說

345. 1805 Grotthus 的學說——兌飛的電化學說是1807,白則里的是1818,成立的;法拉第的電解定律是1834成立的.但在他們以前,已於1805有個最早的學說,論電與化學之關係——特別講傳電液 (electrolytes).據 Grotthus 之意,一個鹽類,例如食鹽,雖在水溶液中,每一分子原來是受束縛不能自由的,因爲一分子中總有兩部分帶有相反電荷可以互相吸引的原故.電流通過之作用,在乎先使各分子依秩序排列,陽游子❶向負極,陰游子向正極;又使每一分子分裂爲二.因兩端之正負二游子在二電極析出,其餘各游子勢必順序遞換其配偶,從新排列.於是程序依舊進行不已.假定這學說是對的,即假使分子之分裂果首先需乎電能 (electric energy),則當電動力 (e. m. f.) 在一定價值之下將無電流發生,歐姆定律 (Ohm's law) 將不能適用於此.換言之,電流與電動力將不能有嚴格的比例.但從子細測量的結果,知道歐姆定律不但

❶ 游子 (ion) 一名詞係後來法拉第介紹的.

適用於金屬,並完全適用於傳電液.那末在電解程序中,"電能"完全用於克服液中之阻力,並無使分子分裂之工作.

346. 1857 Clausius 的學說——Grotthus 的學說,舉世公認者五十餘年,直至 1857 Clausius 根據上述觀察,纔否認之.先是 1851 威廉生嘗討論以脫之生成時有個觀念,謂在一化學統系中,分子和其原子是永動而有平衡的. Clausius 又是提倡運動學說 (kinetic theory) 者,所以 1857 他說傳電液之各分子是永動的;有一部分每於瞬息之間變爲正負游子;在尋常狀況之下,游子一經發生,即又合成分子,電流則能使之在兩極析出,他知道未電離之分子,與已電離之分子,雖有平衡,但其本性是動的,非靜的.他的結論是:

> "傳電液的'半分子'(游子)不能固定的拖在一處以成整個分子而受有定有常之處置."

347. 阿希尼俄司的傳略 (Arrhenius, 1859—1927) ——Arrhenius 名 Svante August, 瑞典人, 1859 年二月十九日生於 Upsala 附近.他少年卽長於算學,物理,和生物學.十七歲時,他考入 Upsala 大學肄業,凡五年,特別習數學和物理,兼習化學——Cleve 是他的化學教授.當 1881—84 之間,他纔二十多歲,卽在 Stockholm 做傳電度之試驗,不久他就發現一種新學說.他於是將這學說作爲他的博士論文,內容計分二部:(1)"極稀水溶液之傳電度";(2)"電離液(electrolytes)之化學學說."他又於 1883 年五月十七日夜間得了一個觀念:"就電流而

論是活動的分子在化學性格上也是活動的.並且那天在我將那問題完全解決以前,我不能睡覺."

當他發表這學說時,他的論文後半頗討論溶液之品性他指出鹽類稀溶液之品性有許多是相加的:卽當完全電離時,溶液之許多物理上的品性都是其游子之品性之和.除傳電度,滲壓,冰點下降,沸點上升等不計外,比重,比容,生成熱,折光指示數(refractive index),毛管現象品性,都是相加的例子.他說游子學說,足夠很簡單的,很圓滿的,將這些地方說明.

1884 Upsala 大學雖然給他博士學位,但是他的教習總不信他的化學知識,疑惑他的學說,猶之乎許多其他學說,是不能長命的.後來阿希尼俄司曾告訴旁人道:

"我去見我的教授,我很贊仰的 Cleve, 我說,'我有一個傳電度的新學說可作爲化學反應之原因.' 他說,'這是很有趣的,'但是他接着說道,'再會罷!'"

阿希尼俄司既不得志於本國,乃寫信給 Clausius, Thomson, 和 Ostwald. 前頭二位對於他也無特別表示,但是敖司沃(Ostwald)呢!那時敖氏已研究過酸質在化學上的活動,現在得了阿希尼俄司的論文,又研究電流上的活動,居然找出二者有比例.於是敖司沃親從 Riga 到 Stockholm 去見阿氏,阿氏不久(1886)也到 Riga 去,幷在敖司沃的試驗室中研究.這是阿氏和敖氏訂交之始.

大半年後,阿氏又到 Wurzburg 去從 Kohlrausch 研究

他在那裏時看見范緇夫的關於滲壓的作品,足以補充他的論文之所不及.於是1887阿希尼俄司又寫信給范緇夫,要到Amsterdam去,並在范緇夫的試驗室中研究——他是那裏的第一個外國學生.這是阿氏和范氏訂交之始.

敖司沃和范緇夫也是摯友.自有這三位科學大家,阿氏敖氏,和范氏,互相攜手,然後物理化學乃有一日千里之進步.

1887敖司沃被聘為 Leipzig 大學的教授;阿希尼俄司最後乃從 Amsterdam 轉到那裏,再去訪他.同年阿氏有比以前更加完全的論文.這篇論文與范氏的那篇論氣壓和溶液之滲壓者同在物理化學期刊 (Zeitschrift fur physikalische Chemie)第一卷中發表.此外1888阿氏有 hydration of ions 的研究;1893有純水的傳電度之測定;他還有電離液之黏着性的研究,和其他.

單講游子學說,阿希尼俄司對於化學的貢獻已有不朽之價值.但是最奇怪的游子學說不但在1884或1888未受相當的歡迎,就讓到1900年還有反對之者,例如美國 Wisconsin 大學之 Kahlenberg 便是.可是到了1909,阿氏的學說發表後二十五週年時,那期刊(Zeitschrift)之編輯人敖司沃特出一本紀念號專載各國名人關於這個問題的著作.讀者試思這學說之重要為何如!

阿希尼俄司又長於天文學和生物化學.關於前者他著有(1)開闢中的世界(Worlds in the Making)和(2)宇宙間的生

命(Life in the Universe);關於後者有(1)生物化學中的定量的定律(Quantitative Laws in Biological Chemistry)和(2)防病化學(Immuno-chemistry).

且說1891夙以李必虛著名的Giessen大學,早已要請阿希尼俄司做教授,但他辭而不就,偏就Stockholm高等學校(或叫大學)之講師席,四年後(1895)纔升爲教授.1896他做那大學的校長(Rector).他一連三次被舉爲Rector,最後一次他沒就.1905德國大學敦請他第二次,條件一如待遇范霍夫的樣子,即名義上爲專任教授,每週只須教一小時的功課,並特爲他設備私有試驗室,等等,他又不就.1902英國皇家學會贈他戴飛獎章;1903他得物理學上的Nobel獎金,1914他在英國皇家護學社給法拉第講演❶,倫敦化學會贈他法拉第獎章.

343. 1887阿氏的游子學說 —— 1887阿希尼俄司說一切傳電液中,雖無電流之通過,也常含兩種分子:一種已經電離,他叫活動分子(active molecules);一種尙未電離,他叫不活動分子(inactive molecules).在某稀薄程度時之不活動分子,當溶液格外稀薄後,可漸變爲活動的,所以傳電液中,無論如何,總有多少游子之存在.不但如此,他並證明傳導電流者只是游子而非尋常分子.這個說法,乍聽之下,似很簡單,並似略

❶ 這講演每三四年舉行一次,總是請外國著名科學大學擔任.

含法拉第的觀念為背影;其實是近世物理化學中最有勢力之一學說,即游子學說或叫電離 (ionic theory or electrolytic dissociation). 但是此處之所謂 dissociation, 與加熱時物質之 dissociation (485 頁) 不同. 此點阿希尼俄司當日已經指出,讀者不可不辨.

然則這學說的原因安在?其結果如何?其種子更是何人種的?欲徹底的求個解答,我們先要牢記:自 1857 到 1887, 中間恰好三十年,這三十年間物理化學已漸漸從各方面進步,而與游子學說具直接的密切關係者有二,一為傳電度,一為滲透壓力.以下將分別述之.

349. 1853-59 Hittorf 的搬運數 (transport numbers) —— 一種傳電液中,游子之速度似乎相同而實不同,這是德國物理教授 Hittorf (1824—1914) 告訴我們的. 他於 1853—59 年試驗傳電液時,找出電解後電極周圍之濃度不同,於是不但證明游子之速度是不相同的,並且算出牠們的相對速率.一電極周圍濃度之降落與離開此電極之游子之速率成比例.從游子之速率與其所帶電量之關係,他於是訂出所謂搬運數.

Hittorf 的工作,與游子學說有關係.無奈這工作在實驗一方面大家既不注意,在理論一方面又頗受人攻擊,必至 1876 纔被 Kohlrausch 加以證實

350. 1876—85 Kohlrausch 的定律 —— Kohlrausch 嘗做溶液傳電度之試驗多年.其初他用直接電流使溶液電解,致

電極處往往有分極現象(polarization),故難得準確數值.後來他改用交互電流(alternating current),纔去掉這個困難.他證明每一游子無論本來與什麼化合,在溶液中自有一定之遷徙速度(migration velocity).又傳電度之價值,隨溶液之稀薄加增,到一定限度——溶液中所有分子完全電離——乃止.叫此時之傳電度爲 M_∞,正負游子之速率爲 u 和 v,則所謂 Kohlrausch 的定律(1876)者,即 $M_\infty = u + v$.

總括來講,Hittorf 和 Kohlrausch 的觀念,實暗含一個假定:游子原來是游離的和獨立的.不過這假定或結論是後來阿希尼俄司纔給的,Hittorf 和 Kohlrausch 二人不曾給過.

351. 滲壓與游子學說之關係 —— 以前已經講過,強酸,強鹽基,和鹽類各有反常大的滲壓,而糖,酒精,醚,可塞方,四氯化炭等液之滲壓只有尋常之值.以范輅夫研究之透闢,尚不能明白其中的道理,然而少年阿希尼俄司從這個地方居然發現滲壓與游子之關係.

阿希尼俄司知道物質有反常大之滲壓者,在水溶液中都能傳電,其滲壓只有尋常價値者則不能.例如鹽酸水溶液善於傳電,而純潔之水或純潔之氯化氫液都不傳電.又四氯化炭不溶於水而溶於稀酒精,但其溶液亦可傳電.阿氏的判斷是:在水溶液中有的物質可以電離,有的不能.電離者一分子分爲幾部分,即幾游子,每一部分在溶液中各有游離的獨立的存在,各有其滲透壓力,略如氣體之部分壓力一般,故其

滲壓是反常大的同時他說在水溶液中只有一部分質點負傳電責任,這就是說能傳電者是游子而非分子.

352. 從(I)傳電度和(II)滲壓測定電離程度——阿希尼俄司之游子學說,不但是定性的,他並有定量的根據,略如下述.

(I)現在我們知道傳電度(a)與游子之數目,(b)游子所帶之電荷,和(c)游子之速率,都有關係.若用同一傳電度,我們可以假定稀薄時游子之速率不變,其電荷自然也是不變的,那末稀薄時傳電度之加增,必只因爲游子數目之加增,設 u_v 爲稀薄 v 時, u_∞ 爲無限大稀薄時,即完全電離時,之傳電度, α 爲電離程度,我們有

$$u_\infty = u + v$$

$$u_v = \alpha(u + v)$$

故 $$\alpha = \frac{u_v}{u_\infty} \qquad \text{(A)}$$

(II)假定滲壓與液中質點之數目有比例,我們有

$$\frac{P}{P_0} = \frac{(1-\alpha)+n\alpha}{1} = 1+\alpha(n-1)$$

故 $$\alpha = \frac{P-P_0}{(n-1)P_0}$$

式中之 P 爲有電離時之滲壓 P_0 爲無電離時之滲壓, n 爲一分子所生的游子之數目.

$\frac{P}{P_0}$ 可用范縮夫的因子"i"代表之,換言之,"i"乃一數目,必用這數目來乘算出之滲壓 P_0,方能使之等於實際測得

之滲壓P.於是我們有

$$i = 1 + \alpha(n-1) \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (B)$$

其初阿希尼俄司叫現在的電離之度爲“活動系數”(“coefficient of activity”),說牠是已電離之分子數與已電離和未電離之分子總數之比例率.設 a 爲已電離之分子數, b 爲未電離者之數,則照他的定義, $\alpha = \frac{a}{a+b}$. 他又認 $i = \frac{a+nb}{a+b}$,但其推算方法,如上所述,其結果亦得上列之(B)式.

又 1885 年范鞱夫曾證明

$$i = \frac{t^{\circ}}{18.5} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (C)$$

式中之 t°,乃一末兒(mol)溶質在一立特(litre)水中所生之下降.所以 i 之值又可用冰點下降法從此式運算.

阿希尼俄司嘗利用(A),(B),(C)三方程式,將九十個化合物的 α 和 i 之值算出,並列表比較之.因從理論方面與從試驗方面所得的 i 之值非常符合,然後游子學說乃有定量的,更穩當的,基礎.

353. 敖司沃的傳略(Ostwald, 1853—1932)　敖司沃名 Wilhelm,德國人.1853年八月二十一日❶生於Riga.他少時(1864)嘗入當地實業學校(Realsruche),七年後纔畢業——尋常只要五年.這不是因爲別的,乃因爲在校時他同時做許多課外工作如照像,油畫,木匠工,等等,他并自設一試驗室,做

❶ 或作九月二日.

些化學試驗.1871他十八歲時,即入 Dorpat 大學.他其先不知用功,後來一變特別努力就得了學位.1875—81 他在 Dorpat 做助教凡六年;1881—87 在 Riga 多藝學校做教授六年;自1887年起,被 Leipzig 大學之特聘,做那裏物理化學教授.1909他得有諾貝爾獎金.

當在 Riga 甚至在 Dorpat 的時候,歟司沃對於物理化學已有種種貢獻,震動一時,例如1878用物理方法研究一鹽基在二酸中分配;1878—87 各酸之傳電度;1885以後各酸各鹽基等之愛力恆數;都是.到了1887, Leipzig 大學新設物理化學教授一席,先請范荷夫,他既然沒就,遂改請歟司沃擔任了.

有人將歟司沃之在 Leipzig, 比作李必虛之在 Giessen, 因爲物理化學之在 1890 左右,猶之有機化學之在1830左右;歟司沃之提倡物理化學,猶之李必虛之提倡有機化學. Leipzig 大學並特別爲歟司沃建築個物理化學試驗室;各國欲研究物理化學者都去跟他學,其結果是各國物理化學教習多由 Leipzig 直接或間接的供給,好像以前 Giessen 供給各國有機化學家的樣子.其初他的試驗室的規模雖然不大,但是師生之間非常富於合作的精神,並常常有些新的發現.歟司沃自己尤其以身作則,關心研究.例如1891他將物體的性格分爲三種:相加的(additive),構成的(constitutive),和結合的(colligative).1893他又測定純水的傳電度.

讀者應當注意:敖司沃所以在物理化學上有特殊影響者,不但在乎他的教授和研究,他的著作的功勞也不小.他曾創辦並編輯❶物理化學期刊(Zeitschrift für physikalische Chemie)和自然哲學年報(Annalen der Naturphilosophie);前者是1887年起他和范翰夫合辦的,尤足令人紀念.此外他的重要作品,則有:

(1)普通化學教科書(Lehrbuch der allegemeinen Chemie),

(2)普通化學大綱(Grundriss Lehrbuch der allegemeinen Chemie),

(3)理化測量實用書(Hand- und Hilfsbuch zur Ausfuhrung physikochemitcher Messungen),

(4)分析化學之科學上的基礎(Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie),

(5)電化學,其歷史和課程(Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre),和

(6)精密科學的範本(Klassiker der exakten Wissenschaften);

前五種如此暢行所以都有英文譯本.最後一種略與英國之Alembic Reprint相當.

354. 敖司沃和游子學說——其初范翰夫的溶液學說,

---

❶ 他的兒子Wolfgang Ostwald也是現代物理化學家,在Leipzig大學做Privat dozent,乃Kolloid Zeitschrift和Kolloid-Chemische Beihefte的編輯人.

有人以爲不適用於傳電液,而游子學說連帶的足以證明其普遍的適用.要知分子和游子之辨別,不但 Kohlrausch 的定律成立時(1876)尙未被人承認,卽阿希尼俄司初年(1883)猶無十分明瞭的判結.那時他只知他的活動係數(coefficient of activity)與范輅夫的係數"i"有比例.恰好1883以後數年之間,敖司沃仔細研究各酸在水溶液中之傳電度,並測定三十以上有機酸質之愛力係數(affinity constants),卽各酸之比較力量可從蔗糖旋光或有機鹽水化的速率以測定者.敖司沃找出他的愛力係數又與阿希尼俄司的活動係數有比例.於是游子的臆說,又加上一層保障.

更可引人注意者,有許多研究新途徑,是從游子學說開闢出來的,而敖司沃自己和其學生研究過的也不在少數.譬如傳電液之稀薄定律(卽所謂敖司沃的稀薄定律,1888),有機各酸之電離與特別基的關係,二傳電液含有公共游子者(例如醋酸和醋酸鈉)之反應皆是.

355. 董南(Donnan)[1]氏濾膜平衡學說[2]——在複雜系統(heterogeneous system)中相遇之兩個或以上位相(phases)所生之表面或對面(interface)影響,不可不知.W. Gibbs 在其原來論文中,卽指出這種現象.他說在此等系統中,除溫度,壓力

---

[1] Frederick G. Donnan, 英國人,先是利物浦(Liverpool)大學化學教授,近來是倫敦大學化學教授.他自1912年卽在倫敦大學繼 William Ramsay 的任.本書作者曾從他受課,并在其指導下研究.

[2] 參考 Donnan 教授著作見 Chemical Reviews, 1, 73, (1925).

和濃度之三個可變數外,還有表面或對面面積亦關重要.惟以聯絡此等可變數之正當公式究有若干未能確定,此問題不易解決.雖然,自1911—1914年 Donnan 教授自己或和其合作者居然從理論方面用一半透薄膜(a semipermeable membrane)和二鹽類如 NaA 和 KA, 將其平衡情況等等研究出來,於是我們乃有所謂薄膜平衡之 Donnan 氏學說.要知這學說并不是限於理論的,儘可用實在數字表示之.此學說與膠體(colloid)化學(或"表面化學")有密切關係,而其應用之廣大,關係之重要, Donnan 教授早已指出.他說在生物學及生理學中薄膜現象非常要緊,而此學說恰好適用.不但如此,卽在工業化學方面,如製革,染色等等,此學說亦有相當用處.

356. 電離學說最近的進步 —— 在第十九章中,曾講過阿希尼俄司的電離學說,是近世物理化學中最有勢力之一學說,但是這學說還有不完善的地方.我們知道阿氏的學說應用於弱電解質最爲相宜,而不能應用於強電解質.雖然有許多人建議用實驗的公式(Empirical formula)來表示強電解質的行爲,但是這些公式都無理論上的根據.直到1923年才初次有個合理的學說出現,這學說就是 Debye 和 Hückel 的游子互吸學說(Interionic Attraction Theory).這學說的主要意思是:因爲陽游子與陰游子之間有電的吸引,所以在溶液中,每一游子的周圍常是異性的游子比同性的游子多些.當溶液被稀釋時,游子分離所需的工作(work),不但包括純

粹的滲透工作(osmotic work),並包括克服這種游子互吸力的內部工作(internal work).照最新眼光看來,強電解質在溶液內是完全電離的;而統稱與完全電離情形抵觸的行爲,乃是游子互吸作用所引起的.譬如用X-光線視察氯化鈉的結晶,知道他的分子乃由鈉的陽游子和氯的陰游子組成的.這點與原子價的電子學說符合.但是游子因被強大的互吸力所約束,不易自由行動;所以氯化鈉在固體狀態下,其游子雖已完全電離,而傳電力極弱.倘使其溶於水中,則變爲強電解質,因鈉與氯的游子此時能自由行動而易分離之故.但是游子互吸子仍然存在,不過依濃度的大小而有強弱之分罷了.

要知在1923年前,已有許多人發表過完全電離和游子互吸的意見,不過要等到近年來用X-光線視察結晶的技術和原子價的電子學說發達以後,游子互吸的學說才能漸形具體化,而Debye與Hückel集其成.譬如Milner在1912年時,因爲質量作用的定理不能應用於強電解質,已曾運用過完全電離的學說.但因他用了太繁雜的數字在內,所以沒有引起當時人們的注意.

游子互吸學說,應用於強電解質的稀溶液,結果極佳.因爲在稀溶液內,游子相隔很遠,所生的互吸力極弱,可略而不計,故符合完全電離的情形.但在較濃的溶液中,游子相隔較近,互吸力所引起的反乎完全電離的行爲,乃漸次增大.所以游子互吸的學說,雖是電離學說中的一大進步,而離完善程度尚遠.要想有一個完善的學說能解釋電解質的一切行爲,還須待今後化學家積極的努力啊!

第二十章　原素的分類和排列

357. 1789 賴若西埃的原素表——自 1661 年包宜爾的懷疑化學家出版之後,原素纔有了定義,所謂三原素和四原素之說方纔打破,這是以前已經講過的. 1789 賴若西埃的化學大綱(Traité Élémentaire de Chimie) 中列有一個原素表,表上有三十三個名稱,就中分爲以下四類:

I. 氣體或假定爲氣體者——氧,氮,氫,熱,和光;

II. 非金屬之能氧化成酸者——炭,硫,燐,鹽酸 (muriatic) 基,氟酸(fluoric)基,硼酸(boric)基;

III. 能成鹽類之土質——lime, magnesia, baryta, alumina, silica;

IV. 能氧化成鹽之金屬——銻,銀,砒,鉍,鈷,銅,錫,鐵,錳,汞,鉬,鎳,金,鉑,鉛,鎢,鋅.

這三十三單體中本當去掉熱和光,而加入 "soda" 和 "potash." 要知 soda 和 potash 不必是眞正單體,當時雖尙未將二者分解過,然而賴若西埃很相信牠們是氧化物,而不承認其爲原素.這是他的精細的地方.所謂土質者,當時自然也未分解過,所以賴氏列爲單體.要知他卻也疑惑其中含的有氧.

358. 1829 兌貝拉奈(Döbereiner)的三原素組 (triads)——

自十九世紀開幕以來,卽常常有人注意原子量之運算或測定,以及牠們在數目上的交互關係.譬如 Prout 的臆說,以前已經講過.嗣後當 1800—1830 年間,鹼金屬和鹼土金屬,硼和矽,碘和溴等相繼發現,原素之數目愈多,原子量之測定也愈精密.於是 1829 年 Döbereiner 乃發現原素中每有三個三個的自成一組,叫作三原素組.每一組裏,中間一原素的原子量是其餘二原素的原子量的平均數.例如

$$\text{在氯,溴,和碘一組中: } 80.97\ (\text{溴}) = \frac{35.47(\text{氯}) + 126.47(\text{碘})}{2}$$

$$\text{在硫,硒,和碲一組中: } 80.74\ (\text{硒}) = \frac{32.24(\text{硫}) + 129.24(\text{碲})}{2}$$

此外鈣,鍶,和鋇爲一組;鋰,鈉,和鉀爲一組;還有某某各組.每一組中各有以上關係,成算術的級數(in arithmetical progression).

359. 1859 杜瑪的公差（Dumas' common differences）——Döbereiner 的觀念,經過恰好三十年後,被杜瑪大加擴充.杜氏從原素各組之級數關係子細比較,於是找出牠們的公差.他又將同組各原素的原子量與同系(series)各有機化合物之分子量相比較,更知其很有相似之點.譬如在有機物中,設 a 爲首項, d 爲公差,則:——

$$CH_4 = a = 16$$

$$C_2H_6 = a + d = 16 + 14$$

$$C_3H_8 = a + 2d = 16 + 2 \times 14$$

在原素各組中設 d 和 d'爲差數,則:——

(I)	F	$= a$	$= 19$	$= 19$
	Cl	$= a + d$	$= 19 + 16.5$	$= 35.5$
	Br	$= a + 2d + d'$	$= 19 + 33 + 28$	$= 80$
	I	$= 2a + 2d + 2d'$	$= 38 + 33 + 56$	$= 127$
(II)	N	$= a$	$= 14$	$= 14$
	P	$= a + d$	$= 14 + 17$	$= 31$
	As	$= a + d + d'$	$= 14 + 17 + 44$	$= 75$
	Sb	$= a + d + 2d'$	$= 14 + 17 + 88$	$= 119$
	Bi	$= a + d + 4d'$	$= 14 + 17 + 176$	$= 207$
(III)	C	$= a$	$= 6$	$= 6$(註)
	B	$= a + d$	$= 6 + 5$	$= 11$
	Si	$= a + 3d$	$= 6 + 15$	$= 21$
	Zr	$= 3a + 3d$	$= 18 + 15$	$= 33$
(IV)	Li	$= a$	$= 7$	$= 7$
	Na	$= a + 2d$	$= 7 + 16$	$= 23$
	K	$= a + 4d$	$= 7 + 32$	$= 39$
(V)	Mg	$= a$	$= 12$	$= 12$(註)
	Ca	$= a + d$	$= 12 + 8$	$= 20$
	Sr	$= a + 4d$	$= 12 + 32$	$= 44$
	Ba	$= a + 7d$	$= 12 + 56$	$= 68$
	Pb	$= 2a + 10d$	$= 24 + 80$	$= 104$

設 d = a, 則

(VI)	O	= a	= 8(註)
	S	= a + d 或 2a	= 16
	Se	= a + 4d 或 5a	= 40
	Te	= a + 7d 或 8a	= 64

杜瑪又找出氯組和氮組,或鎂組和氧組,各有一種公差:

F	19	N	14	公差=5
Cl	35.5	P	31	
Br	80	As	75	
I	127	Sb	122	
Mg	12	O	8	公差=4
Ca	20	S	16	
Sr	43.75	Se	39.75	
Ba	68.5	Te	64.5	
Pb	103.5	Os	99.5	

自此以後, Pettenkofer (1850), J. H. Gladstone (1853), Cooke (1854) 和 Odling (1857) 對於原素之分類,各有多少的貢獻,不過在1860年以前,原素只有零碎之分組,而無繼續之完全統系者,約有一個最大原因,即坎尼日嬰的作品尚未出現,原子量之測定尚無詳細的方法.及至那年以後,大家一聲有了公共的原子量,英法德俄的化學家,遂各發現其中之奧

(註)表中鎂組,氧組,和炭等數原素之原子量只是現在的一半.

蘊,以下可分別述之.

360. 項古鑾的螺旋圖 (the helix of de Chancourtois)——1862 項古鑾曾有兩篇論文,1863 又有第三篇論文,交於法國科學院.他說"原素的性格乃數目的性格."他又用他的地球式螺旋圖 (telluric helix) 證明之.這圖是:從圓筒式的底邊上取十六點,即分爲十六等份,由每點向上沿圓筒外面作十六垂直線,再從底邊作線使成 45° 角,於是得螺線.所以分底邊爲十六等份者,因氧的原子量是 16 的原故.每一垂直線與螺線相遇之點,代表原子量之一單位;故每一原素之原子量,都可從各該交點看出.項古鑾從此圖找出在同一豎行之各原素每有極相類似之性格.他又分明知道原素有所謂八音律(見下)的關係.

可惜項古鑾的論文,當時并未完全發表出來,直至 1889 和 1891 年間,纔有人先後譯述之.所以尋常總推 Newlands 爲那八音律之發現者.

361. 1865 牛倫的八音律 (Newland's law of octaves)——從 1863 年牛倫已研究原素和其原子量的關係.他分原素爲十一組.除承認許多三原素組 (triads) 外,他又說:

1Li + 1K = 2Na

1Li + 2K = 1Rb

1Li + 3K = 1Cs

1Li + 4K = 尚未發現之原素

後來他又找出

$$2Li\ (14) + 3K\ (117) = Cs\ (131)$$

$$3Li\ (21) + 5K\ (195) = 2Ag(216)$$

$$Na\ (23) + Rb\ (85) = Ag(108)$$

餘類推.

1865年,他照原子量之次序——有幾處稍微顛倒一下——將原素分作八豎行排列成表(見下),每行七個,則見屬於同組之原素常排列在同一橫線上.他又給每原素一個數目,然後就拿這些數目來比較,於是發現他的八音律.他說:

H	1	F	8	Cl	15	Co Ni	22	Br	29	Pd	36	I	42	Pt Ir	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	53
G ❶	3	Mg	10	Ca	17	Zn	25	Sr	31	Cd	38	Ba V	45	Pb	54
B	4	Al	11	Cr	18	Y	24	Ce La	33	U	40	Ta	46	Th	56
C	5	Si	12	Ti	19	In	26	Zr	32	Sn	39	W	47	Hg	52
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Ro Ru	35	Te	43	Au	49	Os	51

"第八原素,從一指定者起,是第一個的重演,與音樂中 octave 之第八 note 相似."

"相似原素常相差7個數目或7之倍數.……以氮組而論,氮和燐中間有7原素;燐和砒中間有14原素;砒和銻中間有14原素;並且最後銻和鉍中間也有14原

❶ G = glucinum = beryllium = Be.

素."

我們如果將上表之豎行改作橫行,橫行改作豎行,則見牛倫的統系與門德列夫(Mendeleeff)的統系相似.所以牛倫也可算發現一部分的週期律.要知此表之缺點太多,其最大者在乎無空隙位置以容納尚未發現之原素.其結果是二十一年後皇家學會雖然因爲這篇論文贈他兌飛獎章,但當時倫敦化學會竟不肯將他的論文在該會雜誌上發表.最可笑者,當1866年那化學會開會時 Foster 教授滑稽的問牛倫道:"你曾依原素的起首字母以考察之否?"不過牛倫的答復也很有趣.他說在他採用八音律以前,他雖不曾依字母的次序,卻也用過幾個別的計畫來試試,但除用坎尼日婁的統系外,無論用什麼別的統系不能得着原子量的關係.

362. 羅沙馬雅的傳略(Lothar Meyer, 1830—95) ——羅沙馬雅德國人,生於1830年八月十九日.他先在 Breslau Neustadt-Eberswalde 和 Karlsruhe 做教習;但從 1876 年起,他就做Tubingen 大學的第一任化學教授,一直到 1895 年四月二十九日他死的時候.他其初研究生理化學,後來專門純粹化學,尤其喜歡理論或物理化學.他嘗著化學之近世學說,1884年已出版到第五次,並有英文譯本.當1864年此書初出版時,其中已順着原子量之次序,詳細討論各原素之物理性格——可鎔性,揮發性,電化性,電磁性,析光性,因熱澎脹性,傳熱和傳電性,和原子容量,等等.他的結論是這些性格大概總是原子

量的函數.其最顯著之例,則有他的原子容量曲線(atomic volume curve)大家都知道的. 1890 年他又著有理論化學之基礎(Grundzüge der theoretischen Chemie),他又曾將各原素之原子量重新校正一番.從這些準確的工作,週期律系之基礎格外打得穩固.至於他的詳細傳紀,此處不必多贅,稍遲還要提及呢.

363. 門德來夫的傳略 (Mendeléeff,❶ 1834–1907) —— 門德來夫名 Dmitri Ivanovich, 俄國人, 1834 年一月二十七日生於西伯利亞之 Tobolsk, 有人說他有蒙古人的血統.他的父親本是當地某校主任,但他誕生後他父親即兩目失明,不久也就死了.幸虧他母親極其能幹,一方面養活八個子女——門氏最幼也最被鍾愛——一方面還供給他們讀書❷.因爲想送門氏入大學,她乃將他帶到莫斯科;最後 1850 年因爲要送他入中央教育院(Central Padagogic Institute),不得已又搬到聖彼得堡.門德來夫十七歲以前幾乎不識俄文,但他自幼即長於數理化等科學,此時更專門化學.他畢業後歷充俄國各地教職員,二十二歲時即做聖彼得堡大學的 Privat-Docent. 1859—61 他被派出洋留學,先在巴黎 Regnaugit 的,後在 Hei-

❶ 他的名字有六個拼法:(1)Mendeléeff,(2)Mendéléeff,(3)Mendelejeff,(4)Mendelejef,(5)Mendeleyef, (6)Mendelejew.

❷ 她嘗自己經理玻璃廠生意,不幸那廠後來被火燒掉.她臨死教子的遺囑是:"你須戒幻想,須篤信工作,不要信文字或空講.你須耐心的搜尋神聖的和科學的眞實."

delburg 本生的,試驗室中自做工作,在 Heidelburg 時並且自己設備個試驗室. 1860 年 Karlsruhe 開化學會議時,他曾躬逢其盛.這件事情與他的終身事業不無關係.次年他被聘回國,就做工業學院的化學教授. 1866年起,他又在聖彼得堡大學做化學教授,直至1890年辭職.

門氏晚年備受各國科學界之推崇.以英國論, 1882 皇家學會將兌飛獎章贈他(和 L. Meyer); 1889 化學會贈他法拉第獎章; 1905 皇家學會又贈他最尊重之 Copley 獎章.此外 Oxford, Cambridge, Göttingen, Prinston 各大學也都贈他學位.那知俄國當局偏偏因為政見上的關係,待他非常的薄,竟使他於1890不得不辭去大學教授之職!從1893年,他被聘為度量權衡所所長,直至1907年一月二十日他死的時候.他享年七十三歲.

門德來夫的著作,一共有二百餘篇,其中自然以1869年和以後關於週期律的發現最為不朽.要知除此以外,他的化學原理(The Principle of Chemistry)兩大本,也是那年出版的,也非常值得紀念.這部作品之特點在乎其中小註多於正文.從那些小註——大概都是他自己的心得——發生的新問題和新研究實在不少.他又因俄文教科書之缺乏,嘗於兩月之間寫了一本約 500 頁的有機化學,也頗有精彩.他嘗研究俄國之天然油礦,做過很詳細的調查和報告.

門德來夫是個頭等教習.有位他的學生說得好:

"從1867—69,我在工業學院當學生.門德來夫是我們的教授;1868他教有機化學.以前無機化學教授所教的功課,只將一些方式湊合起來,非常難記.但是,多謝門德來夫,我起首纔知化學乃眞正一種科學.……他常常說,'我不願拿事實來充塞你們的腦,但我要你們能讀化學書籍和論文,能去分析牠們,并在實際上眞能懂得化學.你們必須記着臆說(hypothesis)不是學說(theory).所謂學說者,我意係指從我們已知的許多事實所下的結論,那結論能使我們預料尙未知的新事實.'學生們都當他是個極其豁達大度的人,並當他是個侶伴.……"

門氏長髮碧眼,像貌魁偉,望而知爲俄國健族.他的脾氣有點古怪.據說他每年只於春間剪髮一次.他在家時常穿一種自訂樣式的便衣.雖見俄皇時,他也先要求讓他隨便穿什麽衣服,頭髮也不肯剪.他旅行每坐三等車,但一盤到了車站,他的馬車總在那裏等候着.他不但是個大化學家,在政體,教育,勞動,婦女的地位等問題上,他有特殊思想.他是個改造家和實行家.他嘗說:

"我們現在用不着柏列圖(Plato)也可以生活,但要發現自然之祕密,並要使生活與自然之定律相和諧,必需加倍的牛頓(Newton)."

他無事時喜歡吃香煙❶和看文學冒險書.他臨死時還

❶當1900普魯士學院開二百週年紀念會時,他有個吃香煙的故事.見 Harrow's Eminent Chemists.

叫人念 Jules Vernes 的北極游記 (Journey to the North Pole) 給他聽.他也雅好音樂.但他自己說過:"我生平心愛的一切事情莫過於小孩子們在我旁邊."他嘗與其妻離婚;四十七歲時他續娶了一位長於美術的.他書房裏所掛 Descartes, Copernicus, Galileo, Newton, Lavoisier, Graham, Mitscherlich, Rose, Chevreul, Faraday, Berthelot, Dumas 等的肖像,都是她的手筆.

364. 1869 露沙馬雅的和 1869—71 門德來夫的週期表——週期律是露沙馬雅和門德來夫差不多同時而完全獨立的發現的,但是尋常大家知道並且加以公認的,只有門德來夫一人是此律之發現者.這也很有理由.因爲1869年三月間門德來夫先有一篇論文和第一週期表;同年十二月間纔有露沙馬雅的作品;1870年這作品纔在李必虛的 Annalen 中發表.其實從1864年起,露沙馬雅已研究這個問題,嘗在他的化學之近世學說中指出各組原素之原子量之相差是有常的.但在另一方面,1871門德來夫又接連著發表第二篇論文,研究的尤其詳細.因爲有了他的——門氏的——這兩篇論文,週期律纔正式成立.况且露沙馬雅的說法,大概都可包括在門氏的論文中;所以講到週期律,我們不得不推門德來夫爲功首.不過單就原子容量(atomic volume)與週期律之關係而論,門氏不能不讓露沙馬雅專美.

門德來夫和露沙馬雅當初都不知道項古耋或牛倫的

工作.門氏嘗先就原子量在51以下的原素排列.排列的時候,他忽然找出週期的關係.於是進而排列原子量在100以上者,他又得出來這種關係.他更子細研究,然後那統系極好,範圍極廣,用處極大之一自然定律乃出現於世.

在門德來夫和羅沙馬雅二人1869年所列表中,原素還都是順豎行排的.但是1871年門氏就改作橫行,並且他那年的表,大概與近世教科書中所載的一樣,可算是很完備的.那表橫着可分爲系(series)和期(periods);系有單雙,期有長短.短期只是一系,長期乃包括二系在內.豎着論那表共分八組(groups),每組又分爲A和B二族(families).各組中所有原素的性格大概相似,同在A族的或同在B族的尤其如此,或說各組中同屬於單系或雙系的原素尤其相似(後說不及前說爲盡善).有所謂模式原素(typical elements)者,Li, Be, B,C,N,O,和F,各佔一組中之中間地位,不偏屬於A族或B族.有所謂過渡原素(transitional elements)者,每三個同佔一系之第八組.

335. 門氏從週期表發現的特點 —— 門德來夫嘗從他的週期表發現種種關係,本節可以列舉者有二:——

I. **四旁(上下左右)原素之總平均** —— 例如Se之原子量等於S, Te, As, Br四原子量之總平均.即

$$78(Se) = \frac{32(S) + 125(Te) + 75(As) + 80(Br)}{4}$$

讀者切記:此四原素,所謂atom-analogues,必須與那要測訂的

原素同屬於"單"系或同屬於"雙"系纔好些.

II.鄰系或本組二原素之比例率——就Be之例而論:則有(i) Be : Li = B : Be; (ii) Be : Al = Li : Mg = B : Si; 或 (iii) Be : Mg = Li : Na = B : Al.

所以說(i) Be : Li = B : Be 者,因爲一則 Be 的氧化物,其鹽基性比 Li 的少些,恰如 B 和 Be 兩氧化物之鹽基性之比;二則 Be 的氯化物比 Li 的更易揮發,猶之 BCl_3 的揮發性比 $BeCl_2$ 的更易. (ii) Be : Al = Li : Mg = B : Si 者,因爲 Be 和 Al 兩氧化物之相似,猶之 Li_2O 和 MgO 之相似,猶之 B_2O_3 和 SiO_2 之相似. (iii) Be : Mg = Li : Na = B : Al 者,因爲第一對氧化物的鹽基性強弱之比,猶之第二對或第三對的鹽基性之比.又第一對氧化物之鹽類非完全同晶的 (isomorphous),第二對或第三對之鹽類也是如此.

366. 週期律與原素和化合物之性格——露沙馬雅已知各組原素之原子價可順其組數之次序由 I 遞增至 IV,再進而遞減至 I.門德來夫則發現原子價有時可順序遞增以至於 VIII.門氏說各組氫化物之普通式有 RH, RH_2, RH_3, 等等;氧化物之式有 R_2O, RO, R_2O_3, 等等;氫氧化物有 ROH, $R(OH)_2$, $R(OH)_3$, 等等;成鹵素化合物 (halides) 有 RX, RX_2, RX_3, 等等.

門氏又依他的統系研究原素或其化合物之性格,例如化學一方面的酸性或鹽基性,物理一方面的比重或揮發性.

甚至連各原素或化合物之來源或取法,都可利用週期律指示其大略.然則門氏在這些地方研究的不爲不到.雖然,讀者應當注意:從物理性格上發現週期律者,露沙馬雅尤其擅長.他嘗研究過各原素之可箔性,揮發性,電化性,電磁性,折光性,澎漲性,傳熱和傳電性,等等,與原子量之關係.他的原子容量之曲線,正足代表這種研究之優美結果.

1879—85年間有位英國化學家 Carnelley 也研究原子量與物理性格之關係.他尤其特別注意者是:(I)各原素之成鹽素化物 (halogen compounds) 之熔點或沸點,(II) 各金屬有機化合物之沸點或比重;其結果足爲週期律添些重要左證.此外1913年英國 Dewar 之原子熱的曲線,以及最近美國 Richards 所製之各曲線以表示各原素之(a)被壓性 (compressibility),(b)澎漲之系數,和(c)絕對沸點之倒數,都與露沙馬雅的原子容量之曲線大致相似.

367. 週期律與審訂原子量之關係 —— 週期律與原子量之關係有二.在歸納一方面,必須一般原子量有了相當測定,週期律乃有所根據而成立.但在演繹一方面,有了週期律以後,一些疑惑不決,或以前大錯特錯,或只稍有差異之原子量,每可因而解決或加以修正.玆舉幾個實例於下:——

I. 鈾 (uranium) —— 其初只知鈾之當量等於60,而不知其原子價.牛倫以爲鈾是二價的,故其原子量 =120. 露沙馬雅以爲牠是三價的,故其原子量 = 180. 惟門德來夫因鈾之

最高氧化物或無水酸與 CrO_3, MoO_3, 和 WO_3 相似,牠們的酸性遞減,至 UO_3 為最小;他知道鈾是六價的.他還有其他種種比較,知道 Cr, Mo, W, U 之原子量必是順序遞增的.於是鈾之原子量,纔改為 240. 略如現在公認之值.

II. 銦 (indium) —— 銦之當量雖已測定,但因其化合物之蒸氣密度,比熱,和結晶體都完全不知道,故其原子量不能決定.其初牛倫當銦是二價的.蘇沙馬雅將牠改作三價,門德來夫又從而證實之.於是銦之原子量乃能決定.

III. 鋍(beryllium) —— 因鋍之性格有些與鋁的相似,故其初以為是三價的.牛倫知道牠是二價的.門德來夫用種種比較方法纔證明鋍與鎂相似,於是知道牠的原子量的確介乎鋰 (Li) 和硼 (B) 之間.

IV. 鈶 (yttrium) 和鈦 (titanium) —— 1870 年以前, yttrium 的氧化物被人當作是 YO, 後來纔改作 Y_2O_3, 這即是將 yttrium 從第二組改屬第三組;其原子量當然隨之而改. Titanium 的原子量,也因用週期律來觀察,從 52 改作 48.

V. 鋨 (osmium),銥 (iridium),和鉑 (platinum) —— 這三個原素的原子量的原來次序,恰好與現在的相反,門德來夫纔改正之.

以上各例都是拿週期律來支配原子量.但是我們有三對原素(1)氬和鉀,(2)鈷和鎳,(3)碲 (Te) 和碘,其原子量與週期表稍有出入.現在雖然沒有最後方法以更改這些測定很

素的原子量,不過以上出入之處,一定是原子量上的,而不是週期律上的錯誤.我們不能因爲這幾個例外,就說原子量不受週期律的支配.然則週期律爲審訂原子量之一個很好標準,可以毫無疑問.

368. 門德來夫預料的三原素和其化合物——門德來夫用週期律不但能指出若干尙未發現之原素,並能預料牠們和其化合物的一切性格.他的 eka-boron ❶,即後來 1879 年 Nilson 發現的 scandium ❷;他的 eka-aluminium, 即 1875 年 Lecoq de Boisbaudran 發現的 gallium;他的 eka-silicon, 即 1886 年 Winkler 發現的 germanium. 這些預料又如此詳盡,如此精確,及至實際上發現以後,果然一一應驗,不過算有毫釐之差.這是有實在例子使我們不能不信的.玆爲比較之便,特就那第三個原素將門氏之預料和後來之發現分爲左右兩行並列如下:

Eka-silicon (Es)	Germanium (Ge)
1. Es 的 A. W. = $\frac{1}{4}$ (Si + Sn + Zn + As) = 72.	Ge 的 A. W. = 72.3.
2. 原子容量必在 Si 的(13)和 Sn 的 (16) 中間,但只稍多於 13.	原子容量 = 13.3.

❶ Eka 係梵文,意思等於一.

❷ Scandium, Gallium, & Germanium 的命名,所以紀念出產含此三原素之礦石的三國,也是三位發現者所屬的三國,Scandinavia, Gallia, 和 Germany.

3.	比重 = 5.5.	比重 = 5.469.
4.	用炭或鈉易從 EsO_2(因 Zn 和 As 之氧化物易還原)或 K_2EsF_6 取得 Es.	用炭使 GeO_2 還原,或用鈉使 K_2GeF_6 還原,會取得 Ge.
5.	Es 當是灰色金屬;難於熔解;爐燒時當成性很耐火之粉狀 EsO_2.	Ge 現金屬光澤,有灰白色;在空氣中不能氧化,但強熱時成 GeO_2 白粉,性很耐火.
6.	Es 不能使水分解;對於酸很少反應,但對於鹼質反應較易.	Ge 不能使水分解;對於鹽酸不生反應,但易溶於王水;對於苛性鉀液不生反應,但溶解後能氧化並發光.
7.	EsO_2 的酸性比 SnO_2 的大些.	SnO_2 微有鹽基性, GeO_2 則完全沒有.
8.	EsO_2 的容量約等於22(與 SiO_2 的和 SnO_2 的比較),故其比重約 = 4.7.	GeO_2 的比重 = 4.703.
9.	EsO_2 的鹽基性雖比 SiO_2 的大,但比 TiO_2 或 SnO_2 的小.	GeO_2 很少鹽基性;溶於酸者不過少量.
10.	EsS_2 不溶於水,但大概溶於硫化銨,與 As_2S_3, SnS_2 等相似.	GeS_2 在礦物酸液中完全被 H_2S 沈澱,但溶於硫化銨.

11. Es當有能溶於酸之氫氧化物,不過此溶液易於分解,變爲 metahydrate.	從鹽基性稀溶液,用酸不能使Ge之氫氧化物沈澱;但從濃溶液,酸或 CO_2 能使 GeO_2 或 meta-hydrate 沈澱.
12. EsF_4 既與 TiF_4 和 ZrF_4 類似,自然不是氣體.	GeF_4 是白色固體,不過可以揮發.
13. 因爲 $SiCl_4$ 的沸點 = 57°, $SnCl_4$ 的 = 115°,故 $EsCl_4$ 是能揮發之液體,其沸點約在100°或以下.	$GeCl_4$ 是液體,其沸點 = 80°.
14. 因爲 $SiCl_4$ 的容量 = 112, $SnCl_4$ 的 = 115,故 $EsCl_4$ 的容量 = 113,其比重 =1.9(0°).	$GeCl_4$ 的比重 =1.887 (18°).
15. 因爲 K_2SnF_6 比 K_2SiF_6 易溶於水, K_2EsF_6 必也比 K_2SiF_6 易溶.	K_2SiF_6 幾不溶於水, K_2GeF_6 溶於34份沸水.
16. Es與Ti有一很不相同之處,在乎Es與Si和Sn相似,能成揮發的金屬有機物,例如 $Es(C_2H_5)_4$. 但雙系中之Ti則不能.	$Ge(C_2H_5)_4$ 易於取得.

17. 從與 Sn 和 Si 化合物之比較, $Es(C_2H_5)_4$ 之沸點 = 160°, 其比重 = 0.96. | $Ge(C_2H_5)_4$ 的沸點 = 160°, 其比重稍輕於水.

門德來夫對於 eka-boron, 則預料其能成雙硫酸鹽, 但其結晶體不與尋常明礬同晶; 對於 eka-aluminium, 則預料其能成礬類, 又預料其可用光帶鏡 (spectroscope) 來發現. 還有關於這二原素和其化合物之其他種種性格, 他也早於 1891 瞭如指掌的言之鑿鑿, 後來幾乎照樣證實. 我們如何能不佩服門德來夫的先見之明, 如何能不拿週期表當作化學家之金科玉律!

369. 原素排列的其他方法 —— 1886 柯魯克司 (W. Crookes 傳略見 22 章) 有篇論文, 講"原素之發生" (Genesis of Elements). 他的觀念, 與 prout 的相似, 是想像各異原素都從一簡單東西發生. 這東西他叫 Protyle, 不是尋常我們所說的物質. 當他冥想宇宙原始和地球甚至日球尚未凝結之時期時, 他說: ——

"我暫時冒着險下個結論: 我們所謂原素或單體者, 其實是繁複 (complex) 分子. …… 那個在我們的原素以前就存在的東西, 我提議叫作 protyle."

為表明原素之發生起見, 柯魯克司用鐘擺式的螺線 (spiral) 圖❶. 那螺線繞一中心軸線旋擺, 由上而下, 其振幅

❶ 此圖原係 E. Reynolds 教授所製, Crookes 給加以修改, 見 Chemical News, 55, 1887.

(amplitude)以次漸減.沿中立線可平分爲若干份以表示原子量.軸線兩旁各有四弧線,與那螺線相交,每交點代表一原素和其對待的原子量.每一原素之有負電性或正電性,視螺線旋擺時對於中立軸線之向背.

這個原素排列法,猶之其他各法,大概脫胎於週期律,但又從而旁徵曲引而成.我們還有1888年J. Stoney的套圈式的螺線圖.圖中另有十六直線從一中心點發出,其間角度都相等.此等直線與螺線相遇各點,即各原素所佔之地位.至於各原素之原子量,可用此統系上之容量代表之.這種螺線乃所謂對數螺線(logarithmic spiral).近年Soddy和Harkins和Hall各有一種螺線圖;但與以上所講的幾種,有多少類似之點,此處不必細述.

370. 1887柯魯克司的原始元素(Meta-elements of Crookes)——從上面所說,讀者可以注意柯魯克司之主要論點,不在原素之排列,而在牠們的生成.他嘗將yttria(見下章)用部份分離法(fractionation)分爲七或八部分,其差異只在乎有不同的燐光帶(phosphorescent spectra),假定不同的原子量,和對於阿莫尼亞有稍微不同的溶度,而化學性格上幾乎毫無區別.然則尋常所謂原素之yttrium,豈不是又從幾個極其互相類似之原素生成嗎?這些類似原素,柯魯克司叫作meta-elements.從yttrium他推想到其他尋常原素也適用這個道理,不過尋常分離之法未能如此精密,故實際上未得

每一原素之 meta-elements 而已.

他說每一尋常原素各有一種 meta-elements; 每一種 meta-elements 是一些原子所成;這些原子彼此類似的,比他們與任何其他原素之原子幾乎無限度的更加類似.所以每一尋常原素的性格,大概是其 meta-elements 的平均性格.就讓是原子量吧:譬如我們說鈣之原子量 Ca=40,其實或者有些原子之原子量 $Ca_1=39.9$, 有些 $Ca_2=40.1$, 還有些 Ca_3, Ca_4, 等等,其比較重量都在40左右之很窄範圍以內.但是平均起來,其數值仍恰好等於40.總之尋常一原素的原子量,在一定範圍中可以稍有差異.這個說法就是最近同位體(isotopes)的預言.

參考 Quam: Types of Graphic Classifications of the Elements, I, II, III. 見 J. Chem. Educ. 11, 27-32, 217-223, 288-297 (1934).

第二十一章　希罕土質和希罕氣體

(甲) 希罕土質(Rare Earths)

371. 本生的傳略 (Bunsen, 1811—99) —— 本生名 Robert Wilhelm, 德國人, 1811 年五月三十一日生於 Göttingen. 他父親是那裏大學中圖書館館長兼教習.他十七歲入那大學,跟 Stronmeyer 習化學;兩年後畢業,得博士學位,著有關於濕氣表 (hydrometer) 的論文. 他嘗遊歷巴黎,柏林,維也納等處,回國以後,就在 Göttingen 大學做助教半年. 1836 他繼 Wöhler 的任在 Cassel 的工藝學校教化學. 1839 Marburg 大學聘他做化學教授;他在那裏幾乎十二年. 1851 他被聘到 Breslau. 但從 1852 起,他又在 Heidelburg 大學繼 L. Gmelin 的任做化學教授三十七年,一直到了 1889 他告休的時候.自此以後又過十年,到了 1899 年八月十六日纔死,他享年八十八歲.

本生一生做化學教習五十五年.他的學生不但敬他,並且愛他.當他在 Heidelburg 大學時,許多化學大家如 Lothar Meyer, Beilstein, Volhard, Adolf Baeyer, Roscoe 等都出其門.本生是個試驗家和發明家.他自己不注重學說,講授時也不去討論學說,但專門從實驗方面耐心觀察,以求解決各問題.同時他又獨出心裁,發明種種器具,爲各項試驗之用.他最早的工作是講用氫氧化高鐵之新鮮沈澱爲解砒毒之劑.1837—40

他研究砒的有機化合物,發現砒臭基,并證實其百分量.這發現與有機化學中基的學說很有關係(324頁).雖然他試驗時cacodyl cyanide 爆炸起來,竟將他的右眼炸壞了,他并且幾乎死於砒毒,但這種極毒而且極易爆炸的物質,尋常大家都不敢去動手,而本生偏偏從此有了偉大貢獻,更足見他的研究的精神和試驗的手術!

1838—45 年間,本生研究鼓風爐放出之氣體.因爲這個問題,他曾到英國鐵廠調查,(與 Playfair)算出熱量之耗費.他著有氣體分析專書,流行各國者數十年.1852 他介紹測碘法(iodimetry)於容量分析.1841 他發明他的電池,用炭和鋅爲電極製的.他曾用電解法提取鎂,鈣,鋰,cerium,lanthanum,didymium 各金屬.他又用他的電池四十四個製成電燈.因爲要測定電弧之光,1844年他發明他的蠟點測光器(grease-spot photometer).1855—63 他又與他的學生 Roscoe ❶研究光線與化學之定量上關係;1857 他們有測光術(actinometry).1859 他又與 Kirchhoff 發現光帶分析之原則.利用這種分析,他不久就發現 caesium 和 rubidium.那年他又發明他的大名不朽的氣燈(gas burner),凡有煤氣的地方無不利用之者.1868 年他分析了鉑組金屬.1870 年他發明用冰測熱器(ice

❶ Sir Henry Roscoe (1833—1915) 英國人,做過 Manchester Owens College 化學教習幾乎三十年,1780 做倫敦化學會會長;著有化學大小教科各書,流行很廣.

calorimeter), 1887 又發明蒸氣測熱器 (vapour calorimeter) 1846—50 年間他又嘗研究地質學,尤注意噴泉 (geyser) 現象.他嘗做過種種礦水分析.

總括言之,本生是個實驗家自然毫無疑義,但我尤喜歡稱他爲分析大家.因爲不但氣體分析,泉水分析,和容量分析他都擅長,他還是介紹光帶分析最早的一人呀.至於他的發明,除氣燈,電池,用冰測熱器等等如以上論列者外,還有 water (filter) pump, thermostats, Bunsen's valves 等等,也都是極簡單而極適用的器具.他的發明天才,古今來實不多見.

372. 光帶分析和原素之發現——十八世紀時 Marggraf 和 Scheele 已知鉀和鈉各有特殊火焰.1850 年左右本生已特別注意定性分析中之火焰試驗;他常常證明經過三稜鏡可分別看出同時存在之幾種原素變氣後之焰色.恰好 1854 年 Kirchhoff 到 Heidelburg 做物理教授,他不久就和那裏的化學教授本生共同研究.1859 他們既成立一個原則——每一化學原素各有牠自己的特殊光帶,又說明 Fraunhofer lines 的眞正原因.這些貢獻的結果,一則可以證明太陽的大氣中什麼原素之存在;二則從混合物中可以查出地球上極微的新原素,當時立刻的例子就是本生和 Kirchhoff 從 Durkheim 礦水中發現了二個罕見鹼金屬 caesium 和 rubidium.後來用光帶分析發現的原素,還不一而足.茲將牠們的光帶的特色,發現的年分,和發現者列表如下:

Cs (caesium) ······	藍線	1860	Bunsen and Kirchhoff
Rb (rubidium)······	暗紅線	1861	Bunsen
Tl (thallium) ······	綠線	1861	Crookes
In (indium)········	靛藍線	1863	Reich and Richter
Ga (gallium) ······	紫藍線	1875	Lecoq de Boisbaudran

這種分析非常精巻.用近世之光帶鏡(spectrometer),.00001 mg 的鋰或.0000001 mg 的鈉都可察出.果然,40噸 Durkheim 礦水中只含 CsCl 和 RbCl 之混合物16.5 g,假使不是用光帶分析,恐怕 Cs 和 Rb 至今尙無發現之可能!至於希罕土質,希罕氣體,和一些其他原素,雖不必是純用光帶鏡發現的,但光帶上所給的左證每有極其重要的價値.這是人人必須承認的.因光帶的用法逐漸推廣,所以近世和最近化學雜誌中關於硏究光帶的論文,好像比任何其他一部分的硏究都多.

373. 希罕土質 (the rare earths) ——有種原素——數目在二十上下——和其化合物,無論在試驗上,理論上,或應用上,都佔一特別地位,値得學者的注意和專門硏究者,乃所謂希罕土質.就普通言,尤其是從歷史的觀點,每將希罕土質分爲 yttrium 和 cerium 兩組.故以下首先話分兩頭,以敍述牠們的歷史,然後綜合起來,稍微討論牠們的試驗,理論和應用.

原來十八世紀之末,Gadolin 從礦物 gadolinite (命名之義所以紀念該化學家) 發現一種新土質.因這礦物出產於

瑞典之 Ytterby,故叫這土質爲 yttria.其初大家總當 yttria 爲一單體,差不多過了五十年後,到了1843, Mosander 纔找出 yttria 是三種土質所成.一種仍叫 yttria,其餘二種叫作 erbia 和 terbia. 1880 Cleve 找出 erbia 不但含有 erbium,幷含有新原素, thulium; 1886 Lecoq de Boisbaudran 又找出其中含有 dysprosium. 再者,從 terbia 中 Marignac 也於1889找出不但 terbium,幷且另外一個新原素 gadolinium. 且說八年之前,1878,他已從 gadolinite 中發現一個新原素 ytterbium 之氧化物 ytterbia; 次年, 1879, Nilson 當正提取 ytterbia 時,又用光帶分析法發現了 scandium.

Cerium 組之出發點是 ceria,猶之乎 yttrium 組之出發點是 yttria 一般. Ceria 是1803年 Klaproth❶,和1804年 Berzelius 和 Hissengen 從 cerite 發現的. 1839 Mosander 從 ceria 發現 lanthanum,二年後,他又從 lanthanum 找出 didymium. 差不多四十年後, 1879, Lecoq de Boisbaudran 從 didymium 分出 samarium; 1901 Demarçay 又從 samarium 分出 europium. 還有一層,從 didymium 中 Welsbach 已於1885分出 praseo-dymium 和 neo-dymium.

以上各種土質,往往天然多種混在一處.因其化學的和物理的性格,大概很相類似,故非常難於分離.在化學一方面,

❶ Gadolin, Mosander, Cleve, 和 Nilson 都是瑞典人. Boisbaudran 是巴黎教授; Marignac 是 Geneva 教授; Klaptoth 是柏林大學化學教授.

常用部分沈澱和部分結晶為分離牠們的手續,氫氧化錏,脂蠟酸鉀(potassium stearate)或琥珀酸鹽(succinate)乃部分沈澱的一些藥劑;雙硫酸鹽,雙硝酸鹽,或雙氟化物乃部分結晶之一些產物.但部分沈澱或部分結晶,猶之乎部分蒸溜,只是大概的分析方法;因為沈澱或結晶的最後產物大概可說與恆沸混合物(constant boiling mixture)彷彿,在化學上究非純粹的.幸而光帶分析在這個領域裏常能大概的幫助我們來解決非常困難的問題.

講到理論一方面:其初希罕原素之發現,本予門德來夫和其前輩以排列原素之方便.無奈近年以來,所謂"希罕土質"者,自原子量 139 之 lanthanum 至原子量 174 之 lutecium,中間至少有十五個原素,其氧化物大概都合乎 M_2O_3 公式,其他性格亦極其類似.因為這些原故,牠們在週期表上,勢必同在第三組而且佔一共同位置,即將這十幾個原素一齊放在第二組之 Ba 和第四組之 Ce 中間.這與排列此表之規則絕不相合,較之各過渡(transitional)原素之屬於例外者,尤不可同日而語.姑且放膽的講一句:這種反常,不但與 1889 年 Crookes 所說的 meta-elements 有關係,恐怕與近世的同位學說(isotopy)更有關係.

再者,其初希罕土質只供科學上研究的材料.自1885年 Welsbach 發現用 ThO_2 百分之 98—99 和 CeO_2 百分之 1—2 製成的氣燈紗罩非常光亮而後,昔日之所謂"希罕"土質,近

年已屬"尋常"之物,牠們的用途亦逐漸推廣,成為特種的大宗工業了.

茲將 Yttria 及 Ceria 兩組各土質之發現分別列表如下:

(I) Yttria 組土質發現表

年份	發現者或研究者	從何物或何處	發現或其他	發現物	備考
1788	Lieutenant Archenius	在 Stockhelm 附近小鎮 Ytterby	發現	一種特別黑色礦物	稀罕土質此後乃逐漸發現
1794	Gadolin	Gadolinite 礦物	發現	新土質	此礦物因 Gadolin 教授得名
1798	Ekeberg	特證新土質	命名	Yttria	紀念那礦物出產地
1843	Mosander	從 Yttria	發現	另二土質,即 Erbium 和 Terbium 之氧化物	
1878	Marignac	從 Gadolinite	發現	另一新原素他叫 Ytterbium 之氧化物	取 Ytterby 地名
1879	Nilson	從 Exenite 提 Ytteria 時	發現	Scandium	紀念他本國 Scandinavia 即那礦物找出地方
1880	Cleve	從 Erbium 土質	發現	Thulium 和 Holmium	
1886	Lecoq de Boisbaudran	從 Yttria	發現	Dysprosium	希臘字,困難之義,表示分開程序之困難
1886	Marignac 和 Boisbaudran	從 Terbium 土質	發現	Gadolinium	

(II) Ceria 組各土質發現表

年份	發現者或研究者	從何物	發現	發現物	備考
1803	Klaproth	從 Cerite	發現	Ceria	——
1804	Berzelius 和 Hisinger	從 Cerite	發現	Ceria	——
1839	Mosander	從 Ceria 土質	發現	Lanthanum 氧化物	命名取隱藏之義
41	Mosander	從 lanthanum 土質	發現	Didymium 土質	字義雙生，表示與 lanthanum 之關係
1878	Lecoq de Boisbaudran	從 didymium 土質	發現	Samarium	從礦物 Samarskite 得名，此礦物又從俄國人 Samarsky 得名
1901	Demarçay	從 Samarium 土質	發現	Europium	——

又爲便於參考起見,特將所有十五個希罕土質之原子數,中文及英文名稱,和符號列表如下. Illinium 發現之歷史見下.(P. D)

原子數	符號	英文名	中文名	原子數	符號	英文名	中文名
57	La	Lanthanum	鑭	65	Tb	Terbium	鋱
58	Ce	Cerium	鈰	66	Dy	Dysprosium	鏑
59	Pr	Praseodymium	鐠	67	Ho	Hofmium	鈥
60	Nd	Neodymium	釹	68	Er	Erbium	鉺
61	Il	Illinium	鉯	69	Tm	Thallium	銩
62	Sm	Samarium	釤	70	Yb	Ytterbium	鐿
63	Eu	Europium	銪	71	Lu	Lutecium	鑥
64	Gd	Gadolinium	釓				

(乙) 希罕氣體 (Rare Gases)

374. 空中各氣體之發現者 —— 各種氣體之研究,以十八世紀爲最盛,空氣成分之較早發現,尤完全是這個時期的事情.不料十九世紀之末,數年之間,忽然從大氣中發現了五個希罕氣體原素,氬 (A),氦 (He),氖 (Ne),氪 (Kr),和氙 (Xe).最奇怪的是:所有大氣成分的發現者或最初特別研究者,沒有一個不是英國人 —— 氧的發現者是普力司列;氮的是 Rutherford;炭酸氣的特別研究者是卜拉克;水或水汽的是凱文第旭;氬的發現者是雷一賴 (Rayleigh) ❶ 和雷姆賽 (Ramsay;);氦的發現者是雷姆賽;氖,氪,和氙的發現者是雷姆賽和托拉若司 (Travers).以下將從歷史觀點上敍述這最後五原素之發現.至於氡 (niton),實在也是一個希罕氣體原素,其性格也是英國人 —— 并是也少不掉雷姆賽在內 —— 首先詳細研究的.不過氡自有牠的特別歷史,須等下章再講.

375. 1894 氬 (argon)之發現 —— 從1892年起雷一賴爵士

---

❶ Rayleigh 原名 John William Strutt, 因係男爵,故稱 Lord Rayleigh, 英國物理學家,生於 1842 年十一月十二日.他曾在劍橋大學繼 Clerk Maxwell 的任做 Cavendish Professor of Physics (1879–84)和 Chancellor;曾做皇家講學社的教授及皇家學會的祕書和會長.皇家學會曾贈他 Royal, Rumford, 和 Copley 三種獎章,他得有諾貝爾獎金(1804)和 O. M. 稱號.

卽精細的測定各種氣體之密度.他找出從大氣所得的"氮",比從硝酸或阿莫尼亞所得的,約更重$\frac{1}{2}$%.他疑惑還有氮的同質異性的關係;但化學家雷姆賽則疑惑大氣中之氮或者不純.要解決這個問題,他們同時各用各法去試驗.

雷姆賽因曾於講演時察得鎂燃於空中後,加水處理,則有阿莫尼亞放出;於是知氮與鎂可以化合.所以他的方法是:將空中之氮通過熱鎂後,再檢察剩下來的有沒有別的氣體.他找出氮氣通過的愈多,所剩氣體之密度愈大.可是氧比氮重,氮14而氧16.如果比重在16以下,不能就說另有新氣體之存在.及他繼續試驗之下,那比重之值,居然隨着通過的氮氣之量逐漸增加,不但16,並且超過17,18,最後幾乎達到19乃成恆數.那末,最自然的結論是:原來大氣中的"氮"至少必另含有一種新氣體.因爲這新氣體與鎂,氧,或任何其他物質都不化合,故叫他爲 Argon (氬),取懶惰之義.

雷一賴所用之方法有二:(1)播散法和(2)電火花法.其實第二個乃凱文第旭的方法,不過凱氏的磨電機 (frictional machine) 須費三星期手轉之力,雷一賴則用較爲精細,較爲方便之器具而已.不但如此,1894雷一賴和雷姆賽所發現的氬,凱氏早於百餘年前 (1785) 不知不覺的發現過了 (見116頁),不過直至十九世紀之末大家方纔注意而已.

376. 1895 鈾礦中氦 (helium) 之發現——1888 Hillebrand 曾考察一種鈾礦 uraninite,見其用硫酸處理後放出之氣之

光帶,略似氮的光帶,於是就認那氣為氮氣而不再研究了.雷姆賽發現氬氣之後,對於 Hillebrand 的氮有點懷疑.1895 他用硫酸與 clevite, 卽 uraninite 之一種,加熱,取出些氣體.他將此氣與氧混合,在苛性鈉液上通電火花炸之,見其容量收縮很少.他於是用沒食子酸鉀 (potassium pyrogallate) 吸去氧氣而用光帶法檢察剩下之氣.他見那光帶是一光亮黃線,與鈉光帶之二黃線 D_1 和 D_2 之地位很近.其初雷姆賽疑惑他的光帶鏡有點毛病;特將牠拆下另造.及至重新試驗之下,仍見這黃線與鈉的黃線,不能恰好符合,乃知其由於新氣體之存在.但此氣體或已經前人遇見過,好像凱文蒂旭之於氬,亦未可知.雷姆賽想到這裏,遂將那氣送給柯魯克司(W. Crookes)檢察.柯氏果然找出那氣體所生的黃線,與太陽光帶中 D_3 線相符.D_3 是 1868 Janssen 和 Lockyer 首先發現的;因為那時只知太陽系中有此氣體,故就叫牠為 helium (氦),取太陽之意義.

377. 1898 氪 (krypton) 之發現——氦和氬之原子價等於零.牠們的性格與當日已知之其他原素的性格完全不同.而且氦的原子量等於 4,氬的等於 40,以前的週期表上,無容納牠們之地位.欲容納之,雷姆賽乃在表上另闢一豎行,叫作零組 (zero group). 但若子細考察氦和氬在此組中之地位,卽知二者中間缺一原素,其地位適在鈉的前面.雷姆賽和托拉若司極力去找這個原素,幾乎各種試驗都做過了,幾乎所

有應用物質都用過了.他們考察過 7 種隕石 (meteorite), 20 種礦泉水,150種礦石,還有若干種化合物,但總不能達其目的;他們幾乎無成功之希望了.幸而液體空氣剛纔出現.1898 雷姆賽和托拉若司乃用液體空氣來試驗.他們使大宗液體空氣漸漸蒸發後,居然找出一部分之氣體,其密度約合氬的密度之二倍,故知其必係較重之新氣,是爲氪(Kr).

376. 1898 氖 (neon) 和 氙 (xenon) 和空氣中氪之發現——同年雷姆賽和托拉若司又從不純之氬——從空氣中得的——藉液體空氣之作用,行部分蒸溜之手續.他們又發現兩個氣體原素,一個較輕,乃他們早已預料而正在尋求者,叫作氖 (Ne);另外一個雖只佔極少數量,但比較的最重,叫作氙 (Xe).

利用液體空氣雖然能使氬,氪,和氙彼此分離,並能使牠們與氦和氖分離,但不能使氦和氖二者彼此分離.所以以上取得之氖含有些氦.欲分離之,還得用物理方法.雷姆賽乃遍找比液體空氣更冷之劑,這劑就是液體氫氣.當時用某種機器本可以製液體氫氣,可惜產生之量太少;用 Dewar 方法可得多量,無奈他又視爲秘密,連雷姆賽也不肯告訴!托拉若司不得已乃另造一種新機器,在倫敦大學本校試驗室中試之,他居然也能取出100 c.c.液體氫氣!雷姆賽和托拉若司于是乃將氦和氖之混合物壓入一管,再將管放液體氫氣中,溫度冷至零度下 250°,此時氦仍是氣體,但氖已經結成固體了.於

是大家纔知道除太陽系中和鈾礦中以外,大氣中也有氦之存在,於是大氣中所有氣體原素之發現乃完全告成.

379. 雷姆賽的傳略(Ramsay, 1852—1916) ❶——雷姆賽名威廉(William),英國人,1852年十月二日生於Glasgow.他本是中等社會人家.他的父親愛談科學,母親篤信宗教.他們四十歲左右結的婚,并沒有別的子女,自然鍾愛威廉,所以威廉雷姆賽自小就是很快樂的.他的天才發達得很早,性情也非常活潑.他喜歡划船,泅水,和音樂,尤長於外國語,嘗在教堂中讀法文或德文的聖經.1863,他十一歲時,卽入Glasgow學院習拉丁文凡三年;十四歲時卽入Glasgow大學習文學,功課中有拉丁,希臘,名學,算學等,但是絕無化學一門.

雷姆賽習化學的動機,誰也料想不到!他嘗因爲踢足球傷了腿.當養傷的時候,他偶然看Graham著的一本化學書,一則消遣,二則也不過要學學烟火的製法.那知自此以後,他的寢室裏放的全是藥瓶和試管,有時滿屋都是些奇怪的氣味和炸裂的聲音!他的同學Fyfe說過:

"我們在那學院裏不久就訂交.……在理論一方面,他那時全不懂得化學,但是他早已在家中做各種試驗,我們叫作的試驗.他嘗在他的寢室裏工作,並嘗有許多

❶雷氏是作者留學倫敦大學的老師.作者之入此校,卽因慕他的大名;曾從他習化學三年,極其相得.他是作者最崇拜的一位外國教授或化學大家.

瓶子盛着些酸,鹽,水銀,和其他.當我初遇見他時,我發現他對於化學上應用的藥品和器具已很熟悉.我們嘗於下午在我家裏相會,幷做我們所能做的實際工作,取氧氣,氫氣,和各簡單化合物如從糖取草酸之類.我們嘗用玻璃做許多工作.……除燒瓶,曲頸,和玻杯之外,我們所用的器具幾乎都是自製."

一直等到十七歲時(1869),雷姆賽纔正式習化學——先在 Tatlock 的試驗室中做化學分析,一年後又上 Anderson 教授和他的繼任者 Ferguson 的講堂.同時他跟 William Thompson (後來叫 Lord Kelvin) 習物理.他學了化學一年之後,就打算專門去研究牠.所以1870普法戰爭的那年,他十八歲時,他父母就送他到德國去留學,先到 Heidelburg 大學本生教授那裏,幾個月後,又改到 Türbingen 大學從有機化學家 Fittig 學習.

雷姆賽在 Türbingen 二年之間,非常用功,也就得了博士學位.他給他父親的信中說道:

"我今早五點半鐘起來,從六點到七點我自修幷吃早飯——七點到八點有一堂功課,八點到九點又有一堂,從九點到下午三點乃在化學試驗室裏做試驗(我只稍吃點中飯,好省出些工作時間,不到六點鐘不吃晚飯).從三點到五點我自修,從五點到六點上堂,然後纔吃晚飯.現在八點,我必須又起首了."

所奇怪者:雷姆賽少時所習的拉丁,希臘等文字之學,與他後來研究的化學旣無密切關係;他在德國時習的多是有機化學,與他最著名的工作的本性也頗不相同.他的博士論文是關於有機化學的

雷姆賽回國後卽在 Glasgow 的 Anderson's College,不久(1784)又在 Glasgow 大學,做助教.這大學的試驗室中收藏的有許多"dippel oil"的標本,他再三要求拿來試驗,其結果是 1877 年 pyridine 的合成.自此以後,他幾乎永與有機化學告別.1880 他在 Glasgow 大學做了六年助教之後,他被聘爲 Bristol 的 University College 中的化學教授一年,後又做該校校長.他在 Bristol 凡七年.此七年中他的職務很忙,但同時他做卻了許多研究.例如:氣體密度之測定;在沸點時液體比容(specific volumes)之測定;液體之蒸氣壓力和臨界恆數(critical constants)之測定.其次他又研究固體和液體與熱量之關係,又研究蒸發和分解(dissociation).這些研究大概是他與他的助教 Sydney Young 合作的.

1887 雷姆賽接威廉生的事,做倫敦大學本校(University College, University of London)的化學教授.他到倫敦後仍繼續物理化學的研究.例如 1893 年他和 Shields 合作的表面張力的研究,其結果有他們的公式.可是雷姆賽的最不朽的工作是 1894—98 氬,氦等希罕氣體原素之發現.因爲要研究爲什麼氦只從含鈾(U)或釷(Th)之礦石中找出,於是他又起

首做放射性的試驗.1903 他和 Soddy 證明從鐳能生出氦來,後來他又相信從銅能生出鋰來,於是千餘年前原素互相變換之問題又復活起來,惹人注意.1910 他又與 Gray 博士用絕對的精巧方法測定了氡 (niton) —— 他給的名稱,現在新改叫 radon —— 的原子量.

雷姆賽在倫敦大學本校做化學教授二十五年❶.1912 年暑假後,他以告休辭職.他一面在 High Wycombe 附近之 Halzemere 買了一個別墅,自己設個試驗室,預備在家裏繼續他的研究.歐戰起後,他尚有所建議於政府.不幸他害患鼻症,歷治末痊,竟於 1916 年七月二十三日溘然長逝!他享年六十四歲.

除許多科學論文不計外,雷姆賽著有近世化學❷,大氣中之各氣體,傳記的和化學的文集等書.他是古今大化學家之一,生平備受科學界之榮耀.1888 他被舉為皇家學會會員;1895 那學會贈他兌飛獎章;1897 化學會贈他 Longstaff 獎章;1902 被封為 K. C. B.,以此得有爵士 (Sir) 之稱;1904 他得化學門諾貝爾獎金 (同年 Rayleigh 爵士得物理門獎金).他嘗做英國化學會的,化學工業會的,大英科學聯合會的,和萬國應用化學會議的,會長.當那會議在倫敦開會時 (1909),他接

❶ 他是無機和一般化學主任,J. N. Collie 教授是那裏的有機化學主任.他的繼任者是 F. G. Donnan.所以 Collie 和 Donnan 二教授都是本書作者的業師.

❷ 原書一大厚本,名 "Modern Chemistry, Theoretical and Systematic." 有譯製本,MacMillan 公司出版.

連着用英,法,德,意四國文字致開會詞,全場無不嘆服其天才.他喜歡旅行.他嘗在英,法,美各國講演;嘗被聘到印度考察教育.他對於大學中考試制度和研究的辦法,嘗有改良的意見.

他做事敏捷善斷;待人和藹可親——常常好說笑話.幾乎無論什麼人和什麼事,他遇着總肯幫助.他是個極好教習之一;講授時往往做許多試驗.在倫敦大學時他自己的試驗室只有一間屋子,又舊又小,又在樓上,除掉他爲特別研究自製之器具外,設備簡單已極;他要用天平時,還得走下樓去❶.然而他居然在那裏做些空前絕後的發現和測定,怎能不令人佩服!如果我們現在到倫敦去逛 Westminster Abbey,我們可以看見"化學家威廉雷姆賽"的銅像,已經和那些帝王的或詩豪的,一般巍巍然動人瞻仰了!

❶ 近年倫敦大學本校已建新式偉大化學試驗室,規模與前不同了.



第六編　最近時代

第二十二章　放射性;原子構造;最近發現的元素和其他

380. 柯魯克司的傳略 (Crookes, 1832—1919)——柯魯克司名威廉,英國人,1832年生於倫敦.他父親和祖父都是裁縫.他少年時如此喜歡試驗,當他十六歲時,他父親就依他的要求,送他入那時新成立的皇家化學專門學校——侯夫門正在那裏做教授.1851,他十九歲時就發表他的第一篇論文,論硒猜化物(selenocyanides);不久就做該校助教至1855年.1855他在 Chester Training College 做化學講師.1859他創辦化學新聞 (Chemical News) 週刊,并做該報編輯人直至1906,共四十五年.

1861,即本生剛纔發現銣(Rb)和銫(Cs)之次年,柯魯克司也用光帶分析發現了鉈(Tl);等到1873他又精細的測定了鉈的原子量.因爲這個發現,他於1863被舉爲皇家學會會員(F.R.S.);但是那測定尤其是他生平大事業之線索之起點.

因爲當測定鉈的原子量時須用眞空天平,於是引起柯魯克司研究一種特殊現象——電火花在眞空中之現象.從這種研究,我們纔知道負極光線之本性,我們纔有"柯氏管"

("Crookes tube")和"柯氏暗空間"("Crookes dark space")等名稱.1875他有放射計(radiometer)的發明;1876又有"物質之第四狀態"和"輻射物質"("radiant matter")的學說.最後當研究放射物體時他又發明火花鏡(spinthariscope).用此器具,可數出閃光(scintillations)的數目,或說 a 質點的數目,因為每一個 a 質點發生一個火花.

從大約1880年起,柯魯克司研究希罕土質至於二十五年以上.其結果除關於鈧(scandium)和鈤(yttrium)的貢獻外,他有 protyle 和 meta-elements 的學說.此外他還於1892研究氮之固定;於是他乃以"小麥問題"喚起全世界人士之注意.

總括起來,從他發表他的第一篇論文那年(1851)起,到最後一篇那年(1918)止,即從他十九歲到八十三歲,柯魯克司無時不做些特別研究——除理化外,還有靈學(Spiritualism)的研究!他的各種貢獻,在近世或最近科學界中,幾乎又無一不有重要關係和偉大價值.誠然,講到希罕土質,元素之生成和其排列之統系等問題,他是個後起之秀;講到電子,放射性,同位體(isotopy),或光帶之分析,氮之固定等問題,他要算是先進之英!

因為這些和其他工作,法國科學院嘗(1880)贈他3,000佛郎和一金質獎章;英國皇家學會嘗贈他皇家(1875),戴飛(1899)和寇博來三種獎章.1897英王封他為 Knight,得稱爵士(Sir);1910又贈他勳位(O. M. 即 Order of Merit).他嘗做

化學會 (1887-9), 電氣工程師學會 (1890—1904), 大英科學聯合會 (1898), 化學工業會 (1918), 和皇家學會各會長.他死於1910年四月某日,時年八十四歲.

381. 負極光線, X光線, 和電子——從十九世紀的頭幾年起,我們纔有原子學說;從那世紀的末尾幾年起,我們又有了電子學說.這電子學說與最近化學之進步有密切關係,而其淵源則在乎1870年頃柯魯克司發現的負極光線.

且說 1860 年左右,已有人做電火花通過氣體之試驗,1870 柯魯克司首先考察,不久 Goldstein(1876), 柯魯克司(1879)等又先後證明管中壓力漸小時可有特別現象發生;及至壓力減至 $\frac{1}{1000}$ mm. 以下,管中可算眞空,此時若用高電位差之電氣通過之,則見有光線從負極沿直線發出,其途徑與正極之地位無關,故叫這種光線爲負極光線.那時雖然找出負極光線有些特性,能被磁石引之向旁,能射影於負極對面,能使許多物體發燐光,但直至十九世紀之末,這些不相連貫之事實還無學說以統馭之.

1895 倫得根 (Röntgen) ❶ 發現負極光線射於固體上時,能發生新光線,叫作 X 光線或倫得根光線.這光線能使照相

❶ Prof. von Röntgen (1845—1923) 名 Wilhelm, 德國人,嘗在 Würzburg 做助教; 在 Hohenheim 做數學和物理學教授; 又在 Strurbourg, Giessen, Würzburg, 最後在 Munich 做物理教授, 直至 1919 年告休. 死於 1923 年, 年紀 78 歲.

片起反應,能使許多物體發螢光.而其特別可能之性格與負極光線不同者,尤在乎能通過暗處,能穿透玻璃,皮膚,肌肉,和許多其他物質,又不似負極光線之易被磁鐵所屈曲.這個新奇發現遂引起大家格外注意到負極光線.

其初負極光線被人當作是低壓管中負電荷之分子或原子所成. Varley (1871) 和柯魯克司 (1879) 當作是"物質的第四狀態"之質點.這種狀態柯魯克司叫作"輻射物質"("radiant matter"). 1899 年正月 Wiechart 和同年四月湯姆生 (J. J. Thomson) ❶ 纔認負極光線爲帶負電荷之電子所成.原來電子 (electron) 一名詞是 1881 Stoney 用以指單位之電荷, 1897 以後纔用以指帶負電荷之電子.

因爲電子之質量 (mass) 比尋常分子或原子之質量小得多(只是氫原子之質量的 $\frac{1}{1700}$ 或 $\frac{1}{1830}$),而其從負極放出之速率極大 (每秒 10,000 至 99,000 英里), 故湯姆生當電子爲原子破裂而成的.又因無論用何電極或氣體所生之電子都是一樣,故當電子爲一切氣體之公共成分.據湯姆生的臆說,在普通狀況之下,尋常原子中所含正負電荷恰好相等,故是中

❶ Thomson 名 Joseph John,英國人,生於 1856 年.他先在 Owens College 和劍橋大學讀書,後來曾 (1884) 繼 Rayleigh 的任在劍橋大學做物理教授 (Cavendish Professor), 又是倫敦皇家講學社的物理教授.他曾 (1915) 繼 W. Crookes 的任做皇家學會會長.那學會曾贈他 Royal, Hughes, 和 Copley 獎章.美國 Smithsonian Institute 贈他 Hopkins 獎章.他得過諾貝爾獎金(1906),並有爵士和 O. M. 的稱號.

和的.可是一原子中之負電荷可與另一原子相結合,使那另一原子變為正電荷的.

最近關於原子之構造,大家承認原子是帶正電荷之仁(nucleus) 與沿着一定軌道環繞旋轉或往來擺動之許多電子聯合而成,稍遲當再另講.

382. 1896 柏貴烈 (Becqueral) 的試驗——法國有姓柏貴烈者,四代都是物理學家,四代相傳的都做巴黎國立天然歷史博物院中的物理教授!第一代名叫 Antoine César, 第二代叫 Edmond, 第三代叫 Henri, 第四代叫 Jean. 且說 Henri 柏貴烈以1852生於巴黎;十九歲入多藝學校;1878在那博物院做他父親的助手;1892接他父親的任做該院教授;1895又做多藝學校教授;1908年死的.

以下所要講的是 Henri 柏貴烈對於燐光問題——尤其是關於鈾鹽的——的試驗.所最特別者,他祖父自1839年起首在放電荷(electric discharge)之下研究燐光物體,他父親自1875年起首考察鈾鹽之燐光性,而且他父親自己夙以研究光帶學,照像術,和燐光現象著名.到了1896即X光線剛纔發現之後,Henri 柏貴烈因為發生X光線之玻管常有發光現象(fluorescence),指望一切發光物體或者都能放射與X光線相同或相似之光線.他乃用各種螢光物體來試驗,就中有些是鈾鹽,例如他十五年前製取的鈾鉀雙硫酸.

他先將鈾鹽放照像片上,用黑紙包好,再放日光中,找出

鈾鹽能使照片起變化,好像X光線一般.但不久他又偶然找出不必放日光中,卽在暗處鈾鹽也有此種作用,證明其能自動的繼續的發出力透黑紙並使照片變化之光線,卽所謂"柏貴烈光線,"好像X光線一般.他又找出無論是燐光與否的一切鈾鹽和非燐光的金屬鈾都能放出光線,使照片變化,可見這是鈾之作用.其初大家以爲感光後所生之燐光方有此種效力,此時知其不然.燐光與此等效力本不相干.

柏貴烈又進而發現一種非常重要性格,卽上述光線能使附近空氣變爲游子化的(ionised),或說從不傳電的變爲傳電的.他的試法是用金葉試電器(electroscope)預先使之感電,然後使鈾或其化合物近之,則見原來相離之二金葉復合.

393. 居利夫人的傳略(Madam Curie, 1867—1934)——居利夫人本波蘭女士,姓 Sklowska, 名 Marie, 1867 年十一月七日生於 Warsaw. 她父親是個教習;他母親死得早,所以她幼時全靠父教;她也天性喜歡科學,常在她父親的試驗室中學習.那時 Warsaw 歸俄國管,很受虐待.她自幼就有愛國思想.後來因爲與革命黨案有關係,並且因爲求學的原故,她乃與她的父親分離;自己跑到法國去.她初到巴黎時,境遇非常的窮,日用多靠私塾教授,後來又靠在 Sorbonne 大學做些燒爐子和洗瓶子的苦工,一方面還在那裏讀書.

1895, 卽X光線發現的那年,她在巴黎與一學者 Pierre Curie 結了婚.他們倆窮於經濟而富於同情,彼此實行互助

主義.居利先生那時正研究電流表和蓄電瓶之構造,夫人一面幫助他,一面預備她自己的學位功課.不到三年,她先得物理學的,繼得算學的,學士學位 (Licencié). 至 1898 她做絕大發現——鐳之發現——的試驗時,她的丈夫也幫助她不少.1903 年她的博士論文纔發表.

1903 以前,法國尚都不知居利夫婦爲何如人;但自她的那篇博士論文一聲出世,她立刻名震全球!1903 居利夫婦被 Kelvin 爵士特意請到倫敦皇家講學社中,講演鐳之發現.英國皇家學會贈她和他兌飛獎章.不久科學界中最有榮耀之諾貝爾獎金也分贈於柏貴烈和居利夫婦.巴黎大學又特爲居利先生設物理教授一席,并請夫人爲試驗室主任.

居利夫婦志同道合,伉儷極篤,過了十年極快樂的共同生活.不幸 1909 年居利先生竟偶然在巴黎街上被汽車軋死了!嗣後居利夫人乃接她丈夫的事在巴黎大學做教授,一面仍繼續研究.1910 年她著有"放射性通論" (Traité de Radioactivité), 全書約千餘頁,乃關於鐳的一個最詳作品.1911 她又得諾貝爾獎金.自有諾貝爾獎金以來,一人而得二次者,只有居利夫人!足見她在科學界之聲望.近年巴黎大學新設一個鐳學院 (Radium Institute), 內分二部:一部叫居利試驗室,專門做放射物體之理化研究;一部叫 Pasteur 試驗室,專門研究放射物體對於醫學之應用;二部主任統歸居利夫人兼領,那條街也改叫居利先生街 (Rue Pierre Curie) 以示紀念.

居利夫人一方面是個科學專家,一方面是家庭女子的

極好模範.她生平不尚修飾,而自饒端莊溫雅之致.她自己穿的並不考究,而極其整潔.據說只有總統夫婦請她吃飯的時候,她穿過一次漂亮衣服——有人疑惑是她結婚的衣服!她有二女;她們小時的衣服是她做她洗.她的長女習音樂和美術;次女習科學.

居利夫人於1934年七月四日逝世,享年七十六歲.其次女名Irène,即現在Joliot夫人.她嘗幫助她母親做實驗,最近曾助其丈夫Joliot及Chadwick發現中子(Neutron,見下).然則居利夫人之女及婿皆科學大家,夫人雖死,可以無憾矣!

384. 1898—1902 居利夫人的釙(Polonium)和鐳的發現——當1894—98英國雷姆賽和其合作者正接連着發現希罕氣體時,德國倫得根則於1895發現X光線,法國柏貴烈則於1897發現柏貴烈光線,居利夫人則於1898發現釙和鐳特別二原素.自此以後,放射性和放射原素乃不斷的傳入我們的耳鼓,或竟明明白白的實現於我們的眼簾之前;於是科學上空前絕後之大革命,遂先二十世紀而開幕了!

利用柏貴烈的試驗法,居利夫人乃於1897年起,拿許多原素和化合物自做試驗,看那個能放出特殊光線.她找出除鈾外,只有釷(thorium)可以如此;她進而察之,纔知道瀝青石(pitchblende, U_3O_8)之放射力,比其中所能存在之金屬鈾之放射力大四或五倍.原來照像片上變化之程度,視乎放射力之大小,而放射力又與所用化合物中鈾之百分量成比例.一切鈾的化合物固然都有放射性,而金屬鈾之力更大.偏偏有

種鈾礦瀝青石(或 chalcolite,卽天然的 copper uranyl phosphate),其效力比金屬鈾自己的還大得多(而用人工製的 copper uranyl phosphate 的效力又較小),故知天然鈾礦中當有尙未發現之質量極微而效力極大的新物質.

一直到了這一步,此項試驗是居利夫人個人做的;她的丈夫嗣後纔加入與她合作.

她和他合作之結果,是發現兩個新原素,鈽和鐳.讀者注意:鐳在瀝青石中不過一千萬分之一或一千萬分之三,鈽則更少,不過百萬萬分之一而已!然則要發現這兩個原素,勢必利用(1)大宗的瀝青石和(2)試驗放射物體的靈巧儀器.關於第一點,因私人和公家的幫助,居利夫人既然得到價值約800金鎊之瀝青石,又承奧國政府從 Joachimsthal (在 Bohemia)的國立工廠供給一噸的鈾渣.關於第二點,柏貴烈已經發現放射物質能使附近空氣有傳電性,所以那靈巧儀器就是金葉試電器.有了那材料和工具,她於是子細的實施定性和定量的分析.

案瀝青石中除含有 80% U_3O_8 外,尙有些鉛,銅,鉍,鈹,鋁,鈣,鋇等金屬.她先用炭酸鈉和稀硫酸分別處理那鈾礦或鈾渣,使鈾溶去,再用種種手續,乃從硫化鉍 Bi_2S_3,首先發現一個原素,其化學性格與鉍極似,而其放射力卻比鈾的大 400 倍.她叫這原素爲鈽 (polonium),所以紀念她的祖國波蘭的意思.其次她又從所得之氯化鋇用部分結晶法(使鐳鹽和

鋇鹽分離之惟一方法,前者的溶度比後者的稍微小些)發現另外一個原素,其化學性格與鋇的極似,而其放射力卻比鈾的大二百萬倍.她叫這原素爲鐳.

此處可以連帶聲明者,尚有三端:(I)釙和鐳的化合物雖在1898已經發現,但金屬釙是1903 Marckwald首先分離的.金屬鐳是1910居利夫人和Debierne分離的.(II)1899 Debierne從瀝青石礦發現第三放射原素,叫作錒(actinium),其化學性格與鑭(lanthanum)相似.(III)還有一個事實不可不知,即釷之放射性是1898居利夫人和Schmidt獨立的同年發現的.

385. 鐳的放射(radiation)和 α-, β-,和 γ-**光線**——鐳的來源之希罕,分離之困難,但其放射力之非常雄厚,上節已經講起.要知鐳之特點尚多,譬如每瓦❶鐳約值十三萬元.全世界上所有取出之鐳,統計不過幾十瓦,尋常化學大家試驗時所用者則僅僅幾個千分之一瓦(miligrams)之鐳鹽——溴化鐳——而已.以下單就放射而言.

鐳能自於暗處發光,鐳之放射能使鑽石,紅寶石(rubies),螢石,硫化鈣,硫化鋅,鉑氰化鋇(barium platino-cyanide),等等發燐光.鐳與鑽石接觸多時後,能使鑽石呈綠色,及永遠放射

❶ 瓦即gram,約合中國二分六釐.居利夫人常戲言願得一瓦之鐳以自娛.1921年夫人到美國親受Gibbs獎章時,美國婦女特爲集資買一瓦之鐳贈她.

性,好像鑽石自己是鐳一般.此事經羅瑟福(Rutherford)❶和柯魯克司自己各於無意中試驗過.當天然硫化鋅受鐳之感觸自發燐光時,若用火花鏡(spinthariscope)觀察之,則見硫化鋅之光由於許多火花之發出;與鐳愈接近,火花數目愈多.鐳之放射如此之強,若將兩眼閉着,而將鐳鹽少許用玻管盛着放在額前,則眼之網膜(retina)將變爲燐光的;其結果是眼雖閉而能見光.又1901柏貴烈偶然將中盛鐳鹽之小管放在背心的袋中數小時,後來那靠近鐳處的皮膚發痛,紅腫了多時纔好;這叫作"鐳燒"("radium burn").因爲牠極其靈驗而且與生理大有關係,莫說鐳不易多得,多得了也不宜多用.

據羅瑟福,從鐳放射出來的有三種光線,他叫 α-, β-, 和 γ- 光線.牠們對於穿透力略有 $10:10^3:10^5$ 之比例.此外牠們的特性大概如下:

α-光線 —— 這種光線之穿透力既然最小,甚至不能穿透厚玻璃或厚紙,其使照像片起變化之力自然也最小,但使氣體起游子作用之力最大.牠們被磁石吸引之力很小,但被屈引之方向與 β- 光線相反,可見其帶正電荷.進而言之, α-光線之質量略等於氫原子之質量之四倍,所以 α- 光線乃帶二正電荷(2e)之氦原子,其速率大約每秒20,000英里.

β- 光線 —— 這種光線帶有負電荷;易被磁石引之向

❶ Sir Ernst Rutherford (1871—) 英國劍橋大學實驗物理學教授

旁,故 β- 光線與負極光線相似,乃許多電子所成;其穿透力較大(大部分纔能透過玻管),但游子作用力較小;其質量不過氫原子的 $\frac{1}{1800}$,其速率大約每秒100,000英里.

γ- 光線——這種光線不能被磁石吸引,故只是光線,不是實在質點.牠們與尋常X光線,或任何 α- 或 β- 光線射於物質上所生之X光線相似.牠們的速率比 β- 光線的還大,差不多與光的速率,每秒186,000英里,相當.牠們的穿透力最大,能透過皮膚和肌肉,與X光線一般,又能透過數寸鉛或數尺鐵,故其游子作用力最小.

393. 氡(Niton or Radon)的發現——1899 Owens 正考察釷化合物的放射時,找出其結果不能一致;子細研究起來,知道藥品在閉器中試驗時結果不錯,但在空氣流通處試驗則大有差異.於是他認釷必然發生一種與氣體相似之物質,能被空氣吹去,此事羅瑟福曾證實之.

1900 Dorn 從鐳也發現一種與氣體相似之新物質,但也具有放射性.所以羅瑟福不叫牠氣體而叫作"radium emanation." 後來雷姆賽和葛來(Gray)證明那"emanation"在尋常情形之下完全是氣體.他們二人又曾將牠變爲液體和固體.液體的"emanation,"在有光處看起來,是透明無色的.但在暗處能發燐光,其色視所用玻管而異,尋常是綠色和紫色.固體的 radium emanation 也能發燐光,比液體發出的尤其好看.因爲這些發光現象,所以雷姆賽叫 radium emanation

為氭,取照耀之義.

387. 氭的原子量 —— 從一克鐳所能得之氭,最多不過0.6立方米里密達,因為氭是自能分解的.但其放射力如此之大,想證明其存在,絲毫不難,實際上並且儘可攙入空氣試驗之.案0.6立方米里密達的容量,不過針眼的大小,但此量千分之一已足使硫化鋅在暗室中發螢光,使千人都能淸淸楚楚的看見.又從一克鐳發出之氭之$\frac{1}{1000}$,若與十萬立方英寸之空氣混合後,每一立方英寸中之氭尙能用金葉試電器試出.這個數量幾乎很難相信,但在科學上沒有比這個再精密的測定了.

現在要講一件很奇的事實——氭的原子量的試驗.其初氭的原子量,只知用播散法測定.用密度法測定的,1910年以前還沒有.因為從少許鐳所得的氭甚微,其容量比較的倘易測算,其重量卻難於直接去秤.1910—11雷姆賽和葛來❶纔發明直接秤這氣體的方法,做了這種試驗.他們所用氭的容量不過0.1立方米里密達,僅僅一小針眼的大小,其重量還不到$\frac{1}{1,000}$ mg.尋常最精細的天平還不適用,所以他們用Steele教授製的特別天平,叫作細微天平(micro-balance).這天平不用法碼,重量之變遷要看天平中空氣壓力之大小;因之居然能秤到$\frac{5}{1,000,000}$ mg.他們試驗的手續,係用毛細管

❶ Dr. Gray是倫敦大學雷姆賽的助教授,本書作者曾從他受課并做實驗.

盛氭秤之,然後將管打破,讓氭透出,再秤之,其差異即某容氭的重量.如此試驗了五次,他們的結果是氭的原子量平均等於 223.

用這細微天平,雷姆賽和葛來又測定了鐳的原子量 = 226.36,與居利夫人的數值很相符合.

從原子量的精確測定和其餘一切性格,雷姆賽纔將氭在週期表上的位置定下.

368. 從鐳放出的氦 —— 氭的光帶曾經雷姆賽和高力(Collie)(1903)考察過,知其與氙(xenon)的相似.雷姆賽和蘇德(Soddy)嘗溶溴化鐳於水,而收集其放出之氣體,除將大部分之氫氧二氣去掉不計外,居然察出有氦的光線.他們又將些氭放入真空管中,數日後見稍有氦的光帶的線.此線漸漸更顯.後來證明一月之後,氭幾乎完全變了,管中只剩氦的氣體.

羅瑟福曾用兩種巧法數出從一瓦鐳放出的氦或 α- 質點之實在數目.第一法在乎利用柯魯克司的火花鏡數出硫化鋅屏上星點(scintillations)的數目.第二法在乎利用 α- 光線對於空氣之游子作用.後法中所必要者,是連二金屬片於電流表(galvanometer),使二片間有少許空氣,再使之多帶電荷.當每一 α- 質點從一小孔通過片中空氣時,電流表移動一下.如此算出的數目是每秒有 3.4×10^{10},即三十四萬萬氦或 α- 質點從一瓦鐳放出!所更奇者,用以上兩種迥不相同的方

法,居然都得着這樣差不多相同的數値.

389. 半生週期 (half-life period) —— 用玻管盛氡雖只數分鐘後,卽使再將其中氣體完全趕出,那玻管已具有放射之力,可見必有固體存積物(deposit)存積在玻管上面;可見除氦外,氡必然自動的變爲其他物質.仔細考察起來,這現象非常複雜.氡能變爲固體 RaA, RaA 變爲 RaB, RaB 變爲 RaC, ……, RaE 變爲 RaF. 不但如此,氡之放射力無時不正在衰敗,然其衰敗卻有一定的速率.大概那放射力每四天,其實 3.85 天,減去一半,只剩一半;八天後只剩原來 $\frac{1}{4}$,十二天後只剩 $\frac{1}{8}$,餘類推.就普通而言,設 n 爲任何整數,則氡之原來放射力,在 $(n \times 3.85)$ 天之末尾,將只剩 $\left(\frac{1}{2}\right)^n$ 了.因爲這個原故,所以那 3.85 的期間叫作半生週期.這樣看來,氡之放射力是隨時遞減的,同時其"生命"又是無限的.可是在 $8 \times 3.85 = 30.8$ 天的末尾,那最初的放射力只剩 $\left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{1}{156}$,其少可以想見.故實際上我們可以說氡之放射力一月後幾乎完全失掉.

每一放射物質各自有其半生週期;短期者不過幾分鐘或幾秒鐘,長期者乃至幾十萬萬年.例如 Th. emanation 的半生週期是 54 秒,鐳的 2000 年,鈾的 5,000,000,000 (卽五十萬萬)年.

如果我們將時間與一物質之數量或其放射力之百分量爲縱橫軸作圖,則得一種曲線;如果一軸上不用那物質之數量而用那數量的對數代之作圖,則那曲線變成一種直線.所以這種曲線叫作對數的或指數的曲線 (logarithmic or exponential curve), 所以我們有個原則:一物質之放射力是依指數的公式隨時間遞減的.這公式

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\lambda t}$$

式中之 I_t 爲時間 t 時的放射力, I_0 爲其初的放射力, e 爲對數的自然根, λ 爲一恆數 ($1.44 = \log 2 \times \log e$). 這原則是1900年羅瑟福發現的.利用這原則,不但可算出鐳和鈾的平均生命,幷可算出地球的年齡!

890. 原子分裂的學說 (Theory of Atomic Disintegration) —— 1902—03 年羅瑟福和蘇德有個重要學說,叫作原子分裂的學說.據這學說和其他相關硏究,鐳,氡, RaA, RaB, 等等都是原素——雖然有些只有頃刻之存在.可是牠們與尋常原素有許多大不相同之點: (1) 牠們都有放射力; (2) 這力量減少後仍可還原;尋常原素總是永遠不變的,放射原素則無時不各依一定速率而生成,亦無時不各依一定速率而衰敗; (3) 這些生成和衰敗的因果在乎原子的分裂或變換; (4) 這些分裂或變換是由此至彼,由重原子至輕原子,順着次序進行的; (5) 牠們分裂或變換時放出 α-, β-, 和 γ- 光線; (6) 以上各項程序是繼續的自動的,人力不能更改,催促,或

阻滯之.

據原子分裂的學說,我們可有以下各方程式:

Ra	(226)	= Nt	(222)	+ He(4)
Nt	(222)	= RaA	(218)	+ He(4)
RaA	(218)	= RaB	(214)	+ He(4)
RaB	(214)	= RaC	(214)	+一個或多個電子
RaC	(214)	= RaD	(210)	+ He(4) +一個或多個電子
RaD	(210)	= RaE	(210)	+一個或多個電子
RaE	(210)	= RaF	(210)	+一個或多個電子
RaF	(210)	= RaG	(206)	+ He (4)

以上各括弧中只是大概的原子量(小數點以下之數目皆省去). RaF 似乎即鈹,RaG 似乎卽鉛. 因鉛有固定性,所以是原子分裂的最後產物.

尋常原素中有放射性者只有二個,鉀和 Rb, 這是 1906 Compbell 和 Wood 找出的. 現在至少有三十個放射原素,而鉀和 Rb 不在其內.牠們可分為三組:鈾組,釷組,和錒組. 大概三組的最後產物總是鉛的同位原素.

當放射原子分裂時,常有很多熱量放出.譬如每瓦鐳每點鐘放出之熱約在 118° 左右.因為這個原故,鐳鹽的溫度常比其周圍空氣之溫度高 3°左右.這是居利夫人的丈夫 Pierre Curie 和 Laborde 首先發現的.

391. 同位原素或同位體(Isotopes)——放射原素在週期

表上之地位如何,其初很是疑問.1913 Fajans ❶ 和 Soddy ❷ 纔說明當原子分裂時每放出一 α- 光線,那原素之原子量減四,而其在週期表上之地位向左退二位;每放出一 β- 光線,那原素之原子量不變,而其在週期表上之地位向右進一位.此說曾經 Fleck, Russell 等證實;因為那 α- 光線乃帶二正電荷之氦,那電子乃從原子中的仁(nucleus)放出來的.

既然如此,則必有二個或以上原素,例如 Pb, RaB, ThB, AcB, RaD 等,同佔週期表上之同一地位.這些原素名為同位原素.牠們的原子數(atomic number)只有一個.牠們的物理的和化學的性格幾乎完全相同,故不能用這些方法將牠們分開.不過牠們的放射力(如果有些)和原子量卻各不相同.尋常所謂原素之數目不過九十二個,但是同位原素可有幾百.又每一原素的同位體的數目雖有限制,可是原子數愈大者同位體的數目亦愈多.例如鋰和硼現在只知有二個同位體,鎂有三個,硒有六個,錫則至少有七個.

各原素的同位體之確曾分開者不過汞和氯.就氯的同位體而論,除一個原子量是35和一個是37外,牠們幾乎是完全沒有分別的.要想將兩種分子一一分離而測定其重量,本來是絕對困難的問題,然而1919(?) Harkins ? 居然分出氯的同位體.最近 1922 Mulliken 曾討論分離同位原素的方法,計

❶ K. Fajans 是 Munich 的 Bavarian 科學院中物理化學教授.

❷ F. Soddy (1877—) 是牛津大學化學教授

分(1)播散法,(2)蒸發法,(3)離心(centrifugal)法,和(4)正光線(positive ray)法,就中以第四法爲最適用.可惜無論那一個方法現時都不完全,所能分出之數量仍嫌太少,不夠詳細試驗之用.

392. 黎查茲(Richards, 1868—1928)和原子量的測定——黎查茲是當代化學大家之一,因爲他在原子量的測量上是古今來第一把高手.他的以及他和他的學生聯合發表的論文,現在已有二百餘篇.他名叫 Theodore William, 美國人, 1868年一月三十一日生於 Philadelphia. 他父親是個油畫大家,母親也是個文學家.黎查茲少時自然要習美術,但不久就漸漸的更喜歡科學.他十五歲入 Pennsylvania 的 Haverford College, 過了兩年,他已讀熟了哈佛(Harvard)大學教授 J. P. Cooke (1827—94) 的"新化學".此時他已決意以習化學爲目的,但美國那時可以研究化學之大學,除哈佛外實不多得;所以1885黎查茲就入哈佛做插班生.次年他畢業時,化學一門取列最優等.1888,他纔二十歲時,又得了博士學位.可是當他年紀還不滿二十歲以前,他已測定過氧的和銅的原子量.

哈佛大學曾派黎查茲到德國去留學.他先後到過德國多次;第一次他在 Göttingen, 跟 Victor Meyer 和 Walter Hempel 學習.不久回國後,他在哈佛大學裏做助教,同時繼續他的專門工作——原子量的測定,此次是關於鋇,鍶,鋅,等等的.1894他升爲助教授;次年他又到德國的 Leipzig 跟歐司沃習了半

年.這次回國後,他頗有室家之累,幸虧他父親的接濟,他纔得仍舊繼續他的特別研究——仍是原子量之測定.及至1901年德國Göttingen大學居然也請他當教習,但他不肯到那裏去,於是在哈佛做化學教授,二年後做該系主任.1907柏林大學和哈佛大學交換教授,他乃應聘前往,過了一年.1910年英國皇家學會贈他戴飛獎章.1911年他在英國化學會講演,該會贈他法拉第獎章.1912年起,他被聘爲新成立的Walcott Gibbs紀念試驗室的主任.

以前大家總說原子量是不變的,其差異是由於試驗上的錯誤.後來英德學者要求黎查茲試試放射原素的原子量.德國Fajans甚至派他的助教帶些含鉛的珍貴放射礦物去幫着黎氏研究.1914黎查茲居然發現從放射礦物所得之鉛其原子量比尋常鉛的小些,前者是206.6,後者是207.2.因爲這個發現,他得了那年的諾貝爾獎金.他曾兩次被舉爲美國化學會會長.

讀者注意:黎查茲的名譽不是偶然的,因爲他的工作不是偶然的.(I)他的試驗是再精細沒有.他假定什麼物體都是不純潔的,除非證實其不然.濕氣和灰塵二者的蹤迹最是尋常試驗時所不能免的;他則發明特別方法,利用特別工具,以免之至於可能性的最大程度,并嘗從此找出前人錯誤之所在.(II)他所做試驗是有一定步驟的.他首先測定了氧的原子量,證明當時承認的數值太大.因測定氧的原子量時嘗

用氧化銅,於是他又測定銅的原子量,證明前人所用之氧化銅中含的有氮. 其結果以前銅的原子量也是太大, 於是從 Cu=63.2 變為 Cu=63.6 了.因為做銅的測定時用過銀的化合物,他於是將銀的,其次將鋰的,鈣的,又次將鋅,鎂,鎳,鈷,鐵,鋇,等等的,還有那炭的和氮的,原子量一一從新測定而修改之.(III)他首先發現同是一個原素的,例如鉛的,原子量可以不同.這個發現直為化學開一亙古未有之新局面,怎能不震動一世!況且還有那(IV)除原子量外,原素之其他性格如壓度(compressibility),熔點,膨脹系數等等,也都在黎查茲研究範圍之中嗎!

393. 質量光帶或正光線光片 (Mass spectrum or positive ray spectrograph) —— 1920 年 Aston❶曾用正光線法測定各原子之質量,於是不但同位原素之存在,并且牠們的原子量,都連帶的指示出來.原來負極光線通過氣體時,能使之起游子作用.那氣體各原子於是帶正電荷;又因被負極吸引之故,立刻以高速率向負極射去.如果那負極是有孔的,各原子將繼續向負極後面進行.因為這些氣體原子是帶正電荷而向負極進行,所以叫作正光線.正光線的質點,若受電場或磁場的影響,則屈折成一定角度,與電荷和質量之比例率 $\frac{e}{m}$ 有關係.所以利用正光線法,可以測定氣體原子之質量.這種光帶叫作質量光帶.因其可以射在照片上,故又叫作正光線光片.

❶ F. W. Aston 是劍橋大學中物理家.

此外同位原素的系光帶 (series spectra), 條光帶 (band spectra), 和紅內光帶 (infra-red spectra), 近年也各有特別研究,此處不能多述.不過讀者可以注意:關於同位原素的質量,近來發現有一種數目上的關係——除氫氣外,其餘每一原素的最輕同位體的原子量,不能小於其原子數 (atomic number) 之二倍.

394. X光線光帶和原子數 (X ray spectra and atomic numbers)—— 其初大家總以為我們不能使X光線反射(to reflect), 折射 (to refract), 或繞射 (to defract). 其實所以不能使之繞射者,不過因為不知道什麼可作精密的繞射格子 (defraction grating) 而已. 1913 年瑞士 Zurich 大學物理教授 Laue 起首做X光線通過結晶體的試驗,纔找出結晶體中各分子之距離略與X光線之浪長——極短之浪長——相當,所以結晶體為天然適於上文所說的格子. 不久英國 Bragg 父子❶也做這種試驗,其結果能使人實在看出結晶體中各原子之存在和牠們之如何排列.

且說1913,英國少年物理大家 Moseley (1888—1915) ❷當正用各異原素為來源以試驗所得之X光線時,竟發現個各

---

❶ William Henry Bragg (1862—) 近來是倫敦大學本校物理教授主任,其子 W. Lawrence Bragg 是 Manchester 大學物理教授.

❷ 可惜1915年歐洲大戰時, Moseley 從軍報効, 竟中了土耳其的流彈,死於 Dardanelles, 年紀不過纔二十七歲!

前絕後的發現:每一原素的原子有一個特殊數量,"這數量只能是(原子)中心正仁上的電荷."要知簡單言之,這數量不過一種自然數目,叫作原子數.如果我們給每一原素一個一定的數目,或說將週期表上每一地位順着次序用一個一定數目代表之,這些數目儘可算是原子數.

原子數與原子量不同.因爲"週期表上每一地位"可被一個原素或幾個,原子量各異的,同位原素佔據.況且原子數都是整數,而原子量不必如此;現在知道的原子數從1到92是連續遞增的,但每一原子數所代表之原素,其原子量不必都順着原子數的次序遞增,雖然大概總是如此,例如氬的原子數=18,鉀的=19,可是前者的原子量比後者的大些.各種原子的物理上或化學上的性格,根本上不靠着原子量而靠着原子數.所以原子數比原子量更加緊要.

尋常負極光線射於一金屬斜片上,則得X光線.這個斜片叫作"反負極,"("anti-cathode").1913—14 Moseley 用每一原素爲"反負極,"並用與 Bragg 所用的相似之器具,測定放出光線之浪長.他找出原子數與顫動頻度(vibration frequency),即浪長之倒數,之平方根有一定關係.若用二者爲縱橫軸作圖,則得一種直線.從這些研究,我們可下幾個重要結論:(1)普通週期表上各原素之次序都不錯;(2)至少十幾個希罕土質有分別獨立的存在;(3)從原子數=1之氫起,至原子數=92之鈾止,中間只空五個位子,可以表示尚未發現的原素

是有限的.

395. 最近 (1923—1932) 發現的原素❶ ——最近有些原素是利用X-光線分析及其他物理方法發現的;或說是利用原子(序)數的原則發現的.當 1913—1914年 Moseley 發現原子數與X-光線光譜之關係時,週期表上尚未發現的原素,除原子數等於零及在92以上者外,計有六個,其原子數爲43,61,72,75,85,和87.這六個原素已於最近十年間都發現了.試依發現年份之先後列表如次,并分別述之.

年份	原子數	原素名	符號	週期表中某組	發現者	來源
1923	72	Hafnium	Hf	4	Hevesy 和 Coster	Zr 礦物
1925	43	Masurium	Ma	7	Noddack, Tacke 和 Berg	Pt 礦物
1925	75	Rhenium	Re	7	Noddack, Tacke 和 Berg; 又 Loring 和 Druce; Heyrovský 和 Dolejšěk	Columbite Mn 的化合物
1926	61	Illinium	Il	—	Hopkins, Harris 和 Yrmeta; 又 Rolla 和 Fernandes	Monazite Sand
1930	87	Virginium	Va	1	Allison 和 Murphy	Li 和 Cs 的稀礦物
1931	85	Alabamine	Ab	7	Allison, Murphy, Bishop, 和 Sommer(女士)	Monazite Sand

396. Hafnium 的發現 —— 這原素是 Hevesy 和 Coster 兩教授發現的. Hevesy 名 Georg, 尋常稱爲 von Hevesy, 匈牙利人, 1885 年生於 Budapest, 乃 Freiburg 大學物理化學教授

❶ 參考 Weeks: Discovery of the Elements

關於用X-光線法做化學分析,放射性,希罕土質,電液傳導,以及同位素等問題,他著有許多論文. Coster 名 Dirk, 荷蘭人,是 Groningen 大學物理教授及實驗室主任.關於X-光線光譜,原子構造,在 X-光線之 L-Series 中之 Stokes 的定律等問題,他著有許多論文.

據 Bohr 的原子構造的量子學說 (Quatum Theory of Atomic Structure),他知原素72之性格與希罕原素的迥不相同,而與 Zr 的非常類似.故常勸 Hevesy 從 Zn 礦物中求之. Coster 嘗用 Moseley 的 X-光線分析法.當 1923 Hevesy 和 Coster 同在丹麥京城中 Bohr 氏理論物理學院 (Bohr's Institute of Theoretical Physics) 用X-光線來研究博物館中年代已久之 Zr 化合物(此等化合物乃 Marignac, Tulius Thomsen 和其他 Zr 專家所製) 時,才發現原素 72. 他們命名為 Hafnium (指 Copenhagen) 所以紀念丹京之意,而他們兩位都非丹麥人.

要知 Hf 遲至 1923 才發現者,并非因其希罕,乃因其與 Zr 太相似了.然而上述二教授居然從所用 Zn 的化合物中找出 1—5% 的 Hf, 究用什麼方法呢?除物理方法略如上述外,在化學方面, Hf 和 Zr 的鹽類之溶度,原來稍有不同.例如 Hf 和鉀的氟化物(K_2 Hf F_7)之溶度大於 Zn 和鉀的氟化物之溶度. Hf 和錏的草酸化物之溶度,大於 Zr 和錏的草酸化物之溶度.它們和錏的雙硫酸化物也是如此.又因 Hf 的鹽基性比 Zr 的大些,它們的鹽基性鹽類之溶度,也有上述

之差別.要使 Hf 與 Zn 分開,可將它們的 oxychlorides 溶於酒精後,加醚,則鹽基性鹽 $Zn_2O_3Cl_2 \cdot 5H_2O$ 析出,而 Hf 仍在溶液中.

397. Ma 和 Re 的發現——原素 43 和 75 都屬於 Mn 組,原來分別叫作 Eka-Mn 和 Dwi-Mn. 發現後原素 43 命名為 Masurium, 所以紀念東普魯士之 Masurenland 地方, 75 命名為 Rhenium 所以紀念德國之 Rhine. 它們是 1925 年七月德國化學家 Walter Noddack 和 Ida Tacke 女士和 Otto Berg 發現的. 這些發現并非偶然,乃從 Pt 礦物及 Columbite 煞費工夫之成功.所有困難提煉程序大都 Noddack 和 Tacke 做的,不過 X- 光線光譜之實驗,卻頗借助於 Berg. 在此種發現以後, Noddack 和 Tacke 女士結為婚姻,格外同心合作的研究者.

德國 Noddack 等所以從 Pt 及 Columbite 去求原素 43 和 75 者,因 Pt 礦物含有原素 44 和 76(即 Ru 和 Os)而 Columbite 中卻含 42 和 74 (即 Mo 和 W). 但在另一方面,因原素 43 和 75 都屬 Mn 組,所以英國的 Loring 和 Druce ❶ 及捷克斯拉夫 (Czechoslovakia) 的 Heyrovský ❷ 和 Dolejšěk 也各從 Mn 的化合物去研究.其結果他們也於 1925 年獨立的發現原素 75. 現在 Ma 雖尚未精製過,而 Re 之產品增加如此之速,在 1928 年

❶ ❷ J.G. F. Druce 和 J. Heyrovský 二人都是本書作者在倫敦大學時之同學.各著曾到 Prague 大學特別研究,并任 Chemical News 刊物編輯,論文甚多.後者現任 Prague 大學物理化學教授,著有"Introduction to Radioactivity," 又為 Collection of Czechoslovak Chemical Communitations 月刊編輯之一. 此月刊係用英法文字發表, 所以使他國之不諳 Slovanic 文者知捷克國家對於化學之貢獻.

每克值美金一萬元者,在 1930 年每克僅值三元矣!

Re 之氧化物,有 ReO_2, Re_2O_5, ReO_3, Re_2O_7 和 Re_2O_8 或 ReO_4 數種,其中 Re 之原子價依次為四,五,六和七.最後一種乃七價 Re 之過氧化物,其式為 $O_3Re-O-O-ReO_3$, 加熱至 150° 則變為 Re_2O_7 黃色固體,易溶於水,成 per-rhenic acid($HReO_4$),其鹽類為 per-rhenates, 與過錳酸化物相似,惟係無色. ReO_3 當係紅色,雖尚未提出過,而其鹽類乃黃色之 rhenates. 性不安定,易變為 per-rhenates. Re_2O_5 當係暗色,ReO_2 黑色,惟我們亦有藍色的和紫色的.前者似係 Re^{IV} rhenate Re $(ReO_4)_2$, 後者係 Re^{IV} per-rhenate $Re(ReO_4)_4$. 至於 Re 之硫化物有安定之 ReS_2 及不安定之 Re_2S_7, 均黑色.

398. Illinium 之發現——原素 61 乃 1926 年從 Monazite sand 發現的,所以用此來源者,因其含有原素 60 和 62(即 Nd 和 Sm 二希罕土質). 美國之 Hopkins, Harris 和 Yntema 和義大利之 Rolla 和 Fernandes 均其獨立的發現者;其先後日期甚供研究者之參考,此處不必贅述.惟首功要推美國的三位.要知 Prague 大學教授 Brauner (對於分析化學,希罕土質及原子量甚有研究),在 1902 年早預料原素 61 之存在.而美國之 Cork (Michigan 大學教授) 和 Charles James 和 Fogg (均 New Hampshire 大學教授) 與此發現亦有獨立的工作.

B. S. Hopkins 乃 Illinois 大學教授.他自 1912 年起即在 Illinois (先是并在他處) 任教.他為人謙和,從學者衆,其著作

亦甚富.他對於分析化學,希罕土質及原子量等研究甚有名.Rolla 乃 Florence 大學化學教授. Hopkins 嘗先後用 Il 和 Mg 的雙硝酸化物及溴化物研究,從所生光譜,知除 Nd 和 Sm 外有新原素,它們命名爲 Il 所以紀念 Illinois 州及該校.此原素之發現是使所謂希罕土質的數目完成起來.

899. Virginium 和 Albamine 之發現 —— 原素87屬於鹼金屬組,原名 Eka-Cs; 85屬於成鹽原素組,原名 Eka-I.此二原素與放射原素頗有關係.87似可由89失去α-光線,或由86失去β-光線得之,85可由84失去β-光線得之,略如下列:

組	VI	VII	0	I	II	III
原子數	84 $\xrightarrow{\beta}$	85	86	87	$\xleftarrow{\alpha}$	89
原素	Po	Ab	Rn	Va		Ms-Th$_2$

但實際上此種實驗尚未成功.雖然, Albama Polytechnic Institute 之 Allison 在 1927—1930 年恰好完成其化學分析上所用之 Magneto-optic 方法.用此儀器, Allison 和 Murphy 終於 1930 年從 Li 的和 Cs 的礦物發現原素87命名爲 Virginium, 因 Allison 係 Virginia 人.次年 1931, Allison 和 Murphy 和 ... 教授及 Sommer 女士從 Monazite sand 發現85,命名爲 Alabamine. 它們并製出 hydroalabamic acid HAb 和 Peralabamic acid $HAbO_4$.

自 Ab 發現以後,所有週期表上原子數1—92之原素遂與完成.只剩原子數大於92者尚未發現而已.然已有些化學

家正在那裏試驗着.不過我們此後研究之方向或在同位素和放射性等等問題矣.

400. 放射各系 (Radio-active Series) —— 以前研究放射性者,嘗將放射性原素分爲四系,卽釷(Th)系,鈾(U)系,鐳(Ra)系和錒(Ac)系.現在我們知道不但Ra系,卽Ac系亦屬於U之一支系.各系之歷史甚長而繁,茲爲方便起見,姑仍照上列四系,分別略述其一二. (參考: Weeks: "原素的發現").

(1) 釷 (Th) 系 —— 釷系比較簡單.此系中之變遷順序爲 Th, Meso-Th1, Meso-Th 2, Radio-Th, ThX, Thron, ThA, ThB, ThC 等等.

溯自1899年 Owens 研究 Th 物時,查出其放射性因空氣經過其儀器而改變,疑有一種氣體放出.1900年 Rutherford 用種種實驗證明此現象,決定其爲氣體,叫作 Th Emanation, 現在叫作 Thron. 1902年 Rutherford 和 Soddy 發現 ThX. 其發現經過是:用 NH_4OH 加於 Th 溶液,將所生沈澱濾過,卽找出濾液蒸發後有放射性,比原來釷鹽的更強.

1905年 Hahn, 當在 Ramsay 指導下工作時,從一錫蘭礦物 Thorianite 發現 Radio-Th. 1907 他又發現 Meso-Th 是一中間分裂產物.因後來又找出 Meso-Th 有兩種,故又分別叫作 Meso-Th 1 和 Meso-Th 2. Meso-Th1 可自 Monazite sand 之產物中提出,其價廉,故用於夜光錶上.

(2) 鈾 (U) 系 —— 1900年 Crookes 卽發現一放射物質

其發現情形是:他先配一含U鹽及少許鐵鹽之溶液,再加入過剩的 NH_4OH 及 $(NH_4)_2CO_3$ 之溶液.他找出那 $Fe(OH)_3$ 之沈澱有大放射性.他那時叫這U鹽中之未知物質爲UX.現在叫作 UX_1.所以別於另外一種我們叫作 UX_2 者.後來又找出U有兩種,於是U也分別叫作 UI 和 UII.

1911 年 Antonoff 當在 Manchester 在 Rutherford 指導下工作時,發現 UY. 1913 年 Fajans 和 Göhring 發現 UX_1 放出 β-光線,變爲 UX_2.(當時他們叫作 Brevium).此原素 Mendeléeff 於 1871 年早預料過了. 1921 年 Hahn 又發現 UX_1 能放出兩種 β-光線,除變爲 UX_2 外,還能變爲 UZ.不過 UZ 乃此族之分支.計從 UX_1 所生之 UX_2 有99·65% 而所生之 UZ 只 0·35%.

(3) 鐳(Ra)系——鐳和氡 (Niton, 現在叫 Radon) 等以前已經講過. 1900 Brooks女士 (即 Frank Fitcher 夫人) 曾研究各物露置於 Radon 中所生之"短命的活動堆積物."從這種研究,她和 Rutherford 斷定 Radon 發生 RaA, RaB 和 RaC. 1907 Boltwood 曾發現 Ionium 即 Ra 所從出. Hahn 和 Marckwald 亦獨立的發現之. 1900 Curie 夫人和 Debierne 提出發光白色金屬鐳.但因需用之於實驗,未保留之. 1910 Ramsay 和 Gray 測定氡(Rn)之原子量(見頁 588),知其爲最重之氣體. 1915 Soddy 和 Hitchins 女士研究 Ra 與 U 之關係

(4) 錒(Ac)系 —— 1899 Debierne 即發現 Ac. 其發現經過,是用 pitchblende 溶解後,加 NH_4OH, 從那沈澱中即發現

錒. 1902 Giesel 也獨立的發現之. 1904—05 Giesel, Godlewski 獨立的發現 AcX. 其經過是:用 Fe 和 Ac 之溶液,加過剩 $(NH_4)_2CO_3$, 從那沈澱中發現 AcX. 1906 Hahn 發現 Radio-Ac 爲 Ac 和 AcX 之中間產物. 1917 Hahn 又和 Meitner 女士發現 Proto-Ac(=Pa)卽 Ac 所從出.同時 Soddy 和 Cranston 亦獨立的發現之.

爲參考起見,試將放射各系列表於下.惟應當聲明(1)因 ThC 可放出 α- 或 β-光線,故可分爲 ThC′ 及 ThC″ 兩種支系; RaC 亦然.各支系分別附於各該表下. (2)因 Ra 系與 Ac 系不過都是 U 總系中之二支系,此處分爲二表,故與尋常總系統表稍有出入.

釷 (Th) 系(註)

(註) 本表及以下數表,參考 Stewart: "Recent Advances in Physical & Inorganic Chemistry".

原素	原子量	平均生命	光線	組	原子數
Thorium ↓	232	$1{\cdot}86\times10^{10}$年	α	IV_a	90
Mesothorium-1 ↓	228	9·67 年	β	II_a	88
Mesothorium-2 ↓	228	8·9 時	β	III_a	89
Radio-thorium ↓	228	2·91 年	α	IV_a	90
Thorium X ↓	224	5·25 日	α	II_a	88
Thoron ↓	220	78 秒	α	0	86
Thorium A ↓	216	0·2 秒	α	VI_a	84
Thorium B ↓	212	15·3 時	β	IV_b	82
Thorium C	212	87 分	α 和 β	V_b	83
Thorium-C′	212	10^{-11} 秒	α	VI_b	84
Thorium-C″	208	4·5 分	β	III_b	81
Thorium D′ 和 D″	208	——	——	IV_b	82

鈾鐳(U-Ra)系

原素	原子量	平均生命	光線	組	原子數
Uranium-I ↓	238	6.75×10^{9} 年	α	VI_a	92
Uranium-X_1 ↓	234	35.5 日	β	IV_a	90
Uranium-X_2 ↓	234	1.64 分	β	V_a	91
Uranium-II ↓	234	3×10^{6} 年	α	VI_a	92
Ionium ↓	230	10^{5} 年	α	IV_a	90
Radium ↓	226	2440 年	α	II_a	88
Radon ↓	222	5.55 日	α	0	86
Radium-A ↓	218	43.2 分	α	VI_b	84
Radium-B ↓	214	38.7 分	β	IV_b	82
Radium-C	214	28.1 分	α 和 β	V_b	83
Radium-C′ ↓	214	10^{-6} 秒	α	VI_b	84
Radium-D ↓	210	23.8 年	β	IV_b	82
Radium-E ↓	210	7.20 日	β	V_b	83
Radium-F ↓	210	196 日	α	VI_b	84
Radium G′	206	——	——	IV_b	82
Radium-C″ ↓	210	2.0 分	β	III_b	81
Radium-G″	210	——	——	IV_b	82

錒(Ac)系

原素	平均生命	光線	組	原子數
Proto-Actinium	1.7×10^{4} 年	α	V_a	91
Actinium	28.8 年	β	III_a	89
Radio-Actinium	28.1 日	α	IV_a	90
Actinium-X	16.4 日	α	II_a	88
Actinon	5.6 秒	α	0	86
Actinium-A	2.9×10^{-3} 秒	α	VI_b	84
Actinium-B	52.1 分	β	IV_b	82
Actinium-C	3.10 分	α	V_b	83
Actinium-C″	6.83 分	β	III_b	81
Actinium G″	理想的	——	IV_b	82

401. 原子構造 (Atomic Structure) 的略史——原子是如此之小的;最好顯微鏡所能看見的最小質點中所含的原子之數目,大約與地球上人口之數目相等.即就氣體中的分子而論,譬如尋常一個電燈罩,假如是眞空的,假如在燈罩上穿一洞,其大小足使每秒鐘有中國全國人口那樣多的分子進去,要使這燈罩裝滿空氣,至少也得二十萬年的時間!雖然,每一原子好比一個太陽系;中間有個帶正電荷的核(Nucleus)好比太陽自己,周圍則有一層一層的帶負電荷的電子,各順着一定軌道環繞旋轉(或往來擺動)好比許多行星.

此種概念,1902年凱爾文爵士(Lord Kelvin)卽有之.1904年 Nagaoka 曾在"哲學學報" (Phil. Mag.) 中討論此問題.同時湯姆生 (J. J. Thomson) 也有一種學說,而不切於事實. 1906年以後,原子構造,在實驗上和理論上,才有驚人的發展.在一方面, 1906 羅瑟福 (Rutherford) 用 α-質點"分散" (Scattering)之實驗,證明原子核係具正電荷的; 1911 他又與其學生等證明原子質量集於核. 1913 這問題更有多方面的佐證和解釋.一是 Van den Broek 提出的原子核電荷與週期表的關係;一是 Moseley 發現原子數的實驗;一是 Soddy, Fleck 等成立的變組規則或定律.等到 1919—21 羅瑟福等發現質子以後,於是核之構造幾乎活現於吾人之眼前.在又一方面, Rudberg (1914), Kossel (1916), N. G. Lewis (1916), Langmuir (1919), Bury (1921) 等等從理論上創造一種肌說,并逐漸發揮而推

關之,於是核外各層電子之排列分布及許多化學性質,亦幾可按圖而索於掌上.最近數年間我們還有中子 (Neutron, 1932),氫的同位素 (Hydrogen Isotope 1932),和陽電子(Positive Electron, 1932—1933) 之發現,則更是原子構造史中的新紀錄.

402. 原子構造的大綱 —— 據近來一般所公認的,一切原子皆由某數質子與同數電子 (包核內的和核外的總數) 組成.此數等於各原子之質量 (mass weight) 或原子量(atomic weight).一質子帶一單位之正電荷,一電子帶一單位之負電荷.因在一原子中其數目相同,故原子爲中性.以上說過,每一原子好比一個太陽系,然可假定分爲兩大部分.一部分是中間的核,一部份是核外各層.氫原子核中只含一質子,一電子則運行於其核之外層.所有其他原子皆以全數之質子與一部之電子組成其中間的核.所餘電子 (亦稱游電子,以與核電子區別) 則各於核外循着相當軌道繞核運行,好比行星之繞太陽.

原子均爲中性的,故原子之淨正電荷(由質子之總數減去核電子之數) 當與軌道上游電子之總負電荷相等.表此量之數值卽爲原子(序)數.核中(除氫核外)質子之數旣多於核電子之數,故核爲正電的.所多出或過剩質子(卽淨質子) 之數等於原子數.但核外電子之數旣等於核中過剩電子之數,故亦等於原子數.

游電子之軌道可分爲若干層,最多層數爲七.自最近於核者爲始,可依次稱爲 K, L, M, N, O, P 和 Q 等層,或簡分爲第一,二,三,四,五,六,和第七層.層數即週期之數,每層中電子之最大數爲 2, 8, 18, 32, 50, 72 和 98, 即 2×1^2, 2×2^2, 2×3^2, 2×4^2, 2×5^2, 2×6^2, 和 2×7^2. 但照現在所知者,最外三層并不完全.各層中游電子之總數等於原子數,最外層叫作"原子價層".此層軌道上之電子叫"原子價電子".與各原子之化學性質有密切關係.

氫核含一質子,爲組成一切原子之基礎.故純原子之質量當爲質子之整倍數.但一原素常由同位素 (isotopes) 之原子混合而成.實用上之原子量,卽由同位素混合原子之平均質量表之,故不必爲整數.

讀者注意: 以上固然爲一般所公認,但尙有許多假定在內,因此有些物理家和化學家尙正在研究討論着.例如所有質子全在核中之說,最近(1934)Tutin 在其所著 "The Atom" 書中仍有一種異議.他并舉有下例:設原子(炭)之原子量爲 12,其原子數爲 6,則

	照 Rutherford 等	照 Tutin
核中質子之數	12	0, 1, 2, 3, 餘類推至12止.
核外質子之數	0	12, 11, 10, 9, 餘類推
核中電子之數	6	6, 7, 8, 9 餘類推
核外電子之數	6	6, 5, 4, 3 餘類推

總之原子構造是個極其重要而極複雜的問題,是個常常進步常常革新的問題.此時當然還不能完全解決.以下試再將原子核中之質子,核外各層之電子,以及核之本身,分別述之.

403. 1919 年質子的發現——Ramsay 嘗首先認原子核甚固定,須用具有大能 (energy) 之 α-質點方足打破之.及至 1919 羅瑟福用從鐳 B 與鐳 C 所生的 α-質點衝擊氮,得出一種質點,其質量爲一而帶一個陽電荷.這種質點顯然是從氮原子核分裂而來,名曰質子 (proton). 此後幾年內 (1921—1925)經 Rutherford, Chadwick, Kirsch, 和 Pettersson 諸人用許多種的原素——由鋰 (Li) 到鉀 (K)——來作同樣的研究,結果皆能得出質子.這證明質子是原子核的組織份子的一種.

404. 核外各層的學說——講核外各層電子之軌道和其分布者,原來學說甚多.例如物理家多認各電子順着相當軌道繞核旋轉,化學家多認各電子在一定限制的地位中擺來擺去.要知無論如何,此處首須辨明二事:(1)原子數和(2)週期律.前者是純粹繼續的,後者是繼續而兼週期性的.驟觀之二者似相矛盾.其實後者不過因有原子價的關係.

且說能將原子數與週期律打成一片者,首推瑞典大學教授黎伯(Rydberg). 1914 黎氏對於原子數即認爲頗有級數上的規則.他將天然數目給所有原素,包括當時尚未發現的

希罕土質和其他原素在內,將牠們排列起來,計分各有 2 個原素者二週期,各有 8 個者二週期,各有18個者二週期,和各有32者二週期.他謂 2, 8, 18 和 32 之數可寫作 2×1^2, 2×2^2, 2×3^2, 和 2×4^2, 故叫此種排列爲 "Rule of Quadratic Groups". 現在我們知道(參觀下表,頁 595–8) 核外各層電子之最大數目恰與以上數目相合.不過最外三層之最大原子數須再將上列級數引申爲 2×5^2, 2×6^2 和 2×7^2.

又 1914 J. J. Thomson 曾將原子中之電子分爲兩種.一種是固定的,在核中;一種是流動的 (mobile) 在核外各層.

1916 Kossel 和魯意士 G. N. Lewis 各有一種關於原子構造的學說.惟 Kossel 的說法,不及魯氏的說法之博大精深.故當今言原子構造者,多半採用魯氏之學說.魯氏學說之特點甚多,其尤重要者有三: (1) 當化學反應時,外層電子有自 0 至 8 之變換.這卽暗含 8 爲週期之意義.所以他的學說有時叫作 Octet Theory, 雖然這名詞,他自己不甚滿意,因不足完全表示這學說. (2) 原子有接受雙數電子,尤其是八個電子,於其外層之傾向.這些電子尋常列於立方形之八角上.此特點非常要緊.因這種傾向,乃化學上之根本重要問題.例如許多化學反應,卽在電子之結合,變爲成雙成對的 (in pairs) (3)二原子層可互相透過 (interpenetrable). 這個特點和此處不及敍述之特點,在有機化學中頗有用處.

1919 Langmuir 有將魯氏學說推廣之處.有些他的說法雖頗受人指謫,但亦儘有可取.他認各層都是同中心的 (concentric). 他用 Rydberg 的數目爲出發點, 謂各層中電子數爲 2, 8, 8, 18, 18, 32 和 32. 現在我們知道各層中電子之最大數爲 2, 8, 18, 32, 50, 72 和 98, 不過最後三層并不完全(見上, 頁 591). 魯意士則謂最外層爲"原子價層". 此層中電子之最大數只有八個, 叫"原子價電子".

1921 Bury 又將 Langmuir 氏說大加修改, 卽是我們 Bury 氏型原子. 他的論文之最大特點是: 用最外二層電子調換着排列,爲可變的 (variable) 原子價之解釋.這個方法非常巧妙.例如錳之原子價可用以下最外層中電子之數表示之.

化合物	Mn之原子價	各層中電子數	最外層電子數
$KMnO_4$	7	2—8—8—7	7
K_2MnO_4	6	2—8—9—6	6
MnO_2	4	2—8—11—4	4
$MnCl_3$	3	2—8—12—3	3
$MnCl_2$	2	2—8—13—2	2

此外從事此種研究者,更僕難數,此處不遑備舉.但從上述的逐漸進步,我們卽可略窺原子構造之一斑.茲將所有原子之各電子在其核外各層之分布,列表如下,以便參考.

電子在各個原子核外各層之分布表

原子數	原子	層1	層2	層3	層4	層5	層6	層7
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	3					
6	C	2	4					
7	N	2	5					
8	O	2	6					
9	F	2	7					
10	Ne	2	8					
11	Na	2	8	1				
12	Mg	2	8	2				
13	Al	2	8	3				
14	Si	2	8	4				
15	P	2	8	5				
16	S	2	8	6				
17	Cl	2	8	7				
18	A	2	8	8				
19	K	2	8	8	1			
20	Ca	2	8	8	2			
21	Sc	2	8	8	3			
22	Ti	2	8	10,9,8	2,3,4			
23	V	2	8	11,10,9,8	2,3,4,5			
24	Cr	2	8	12,11,8	2,3,6			
25	Mn	2	8	13,12,11,9,8	2,3,4,6,7			
26	Fe	2	8	14,13	2,3			

原子數	原子	層1	層2	層3	層4	層5	層6	層7
27	Co	2	8	15,14	2,3			
28	Ni	2	8	16,15	2,3			
29	Cu	2	8	18,17	1,2			
30	Zn	2	8	18	2			
31	Ga	2	8	18	3			
32	Ge	2	8	18	4			
33	As	2	8	18	5			
34	Se	2	8	18	6			
35	Br	2	8	18	7			
36	Kr	2	8	18	8			
37	Rb	2	8	18	8	1		
38	r	2	8	18	8	2		
39	Yt	2	8	18	8	3		
40	Zn	2	8	18	8	4		
41	Cb	2	8	18	8	5		
42	Mo	2	8	18	12,11,10,8	2,3,4,6		
43	Ma	2	8	18	......	......		
44	Ru	2	8	18	14,13,12,8	2,3,4,8		
45	Rh	2	8	18	15,14,13	2,3,4		
46	Pd	2	8	18	16,14	2,4		
47	Ag	2	8	18	18	1		
48	Cd	2	8	18	18	2		
49	In	2	8	18	18	3		
50	Sn	2	8	18	18	4		
51	Sb	2	8	18	18	5		
52	Te	2	8	18	18	6		
53	I	2	8	18	18	7		

原子數	原子	層1	層2	層3	層4	層5	層6	層7
54	Xe	2	8	18	18	8		
55	Cs	2	8	18	18	8	1	
56	Ba	2	8	18	18	8	2	
57	La	2	8	18	18	8	3	
58	Ce	2	8	18	19	8	3	
59	Pr	2	8	18	20	8	3	
60	Nd	2	8	18	21	8	3	
61	Il	2	8	18	22	8	3	
62	Sm	2	8	18	23	8	3	
63	Eu	2	8	18	24	8	3	
64	Gd	2	8	18	25	8	3	
65	Tb	2	8	18	26	8	3	
66	Dy	2	8	18	27	8	3	
67	Ho	2	8	18	28	8	3	
68	Er	2	8	18	29	8	3	
69	Tm	2	8	18	30	8	3	
70	Yb	2	8	18	31	8	3	
71	Lu	2	8	18	32	8	3	
72	Hf	2	8	18	32	8	4	
73	Ta	2	8	18	32	8	5	
74	W	2	8	18	32	10,8	4,6	
75	Re	2	8	18	32	......	......	
76	Os	2	8	18	32	14,13,12,10,8	2,3,4,6,8	
77	Ir	2	8	18	32	14,13	3,4	
78	Pt	2	8	18	32	16,14	2,4	
79	Au	2	8	18	32	18	1	
80	Hg	2	8	18	32	19,18	1,2	

原子數	原子	層1	層2	層3	層4	層5	層6	層7
81	Tl	2	8	18	32	18	3	
82	Pb	2	8	18	32	20,16	2,4	
83	Bi	2	8	18	32	18	5	
84	Po	2	8	18	32	18	6	
85	Ab	2	8	18	32	18	7	
86	Rn	2	8	18	32	18	8	
87	Va	2	8	18	32	18	8	1
88	Ra	2	8	18	32	18	8	2
89	Ac	2	8	18	32	18	8	3
90	Th	2	8	18	32	18	8	4
91	UX_2	2	8	18	32	18	8	5
92	U	2	8	18	32	18	10,8	4,6

405. 原子價的電子學說 (Electronic Theory of Valency) —— 與原子構造有密切關係,而在最近進步極速的,是原子價的問題.雖然在1904年之早,已有許多學者,特別是湯姆生 (J. J. Thomson),已經悟到核外電子與原子價有關係,但近代關於原子價的具體學說的建立,不能不歸功於 Kossel 和 Lewis (1916). 他二人獨立的倡出所謂原子價的電子學說,根據這學說,可以用新的眼光來研究化學反應和分子構造.并解釋許多從前未能解決的問題. 1916 年以後,對於這學說有貢獻的人,尚有 Langmuir, Lowry, Sugden, Sidgwick, Fajaus, Heitler, 和 London 等.

簡單的說來,化學的化合至少能有兩種方法.其一,至少

有一個電子從其元素中移到另一元素中.譬如鈉與氯化合爲氯化鈉時,因爲鈉原子的最外圈含一個電子而氯原子的最外圈含七個電子,所以鈉的這一個電子很容易移到氯那邊,使各成爲含八個電子的穩定圈(Octet).這種化合叫作電原子價化合 (electrovalency).由電原子價化合所成的物質,如鹽類,係電解質(electrolyte),容易傳電;其融點,沸點和蒸發熱 (heat of vaporization) 普通都很高,能溶於重合的溶媒 (associated solvents) 而不溶於不重合的溶媒 (non-associated solvents) 中.

在第二種化合法中,電子被兩個元素分用,叫作共原子價化合 (covalency),在有機化合物中極爲普通.譬如一個碳原子與四個氫原子化合成一個甲烷分子時,因爲碳原子的最外圈含四個電子,而氫原子的最外圈含一個電子,所以碳原子可供給四個電子而四個氫原子共供給四個電子,彼此分用.由共原子價化合所成的物質,普通都不能電解,不能傳電;能溶於不重合而絕緣常數 (dielectric constant) 較小的液體中,但在水中之溶度甚低;其沸點,融點,和蒸發熱都比由電原子價化合所成的物質低.

共原子價化合中,還有一種特別方法,叫作並原子價化合 (co-ordinate valency).當甲乙兩種原子化合時,甲原子供給電子與乙原子分用,而乙原子並不供給電子與甲原子分用,所以和共原子價化合中甲乙原子互相供給電子彼此分

用者不同.

406. 原子核和其分裂 (Disintegration) ——核乃非常微小的.最重原子核之半徑約只 5×10^{-12} cm., 其容量約只 10^{-35} cm^3. 而其中所含之質子和電子卻甚多.例如U核中含238個質子和146個電子.可見其構造之複雜和細密.核雖極微,科學家雖也都證明化學性質要看核外原子價層之電子,然而化學家對於核切不可忽視.核者所以決定(1)質量,(2)各個原子之區別,和(3)同位素及所有放射性之存在.最後如何能使原子變換與否或破壞與否,必須看我們能力果否及核并使核之構造改變.

藉人工的方法衝擊原子核,使其分裂,而研究原子的構造,是個很得力的方法.尤其是最近幾年中,關於這方面的研究,有許多值得注意的發現,增進我們對於原子構造的知識不少.故特簡單紀述於下.

407. 1932 中子(Neutron)的發現——1930年,Bothe和Becker發現有些輕元素,例如鈹(Be),被由釙(Po)所生的α-質點衝擊時,放出一種類似γ-線的放射線.氫,氮,碳,氦,和空氣被這種放射線衝擊時,有質子急射而出.經Curie*, Joliot,和Chadwich的研究(1932),斷定這種放射線係由一種質點組成.這種質點的質量與質子的質量約略相等,但不帶電荷,所以取名中子(Neutron).中子是被當作一個質子與一個電子(electron)合併而成的.其質量約為1.005—1.008.

*乃居利夫人之次女,即Joliot夫人.

不但可以用α-質點衝擊原子核生出質子和中子,反過來也可用高速度的質子衝擊原子核而生出α-質點.這是由Cockroft 和 Walton (1932) 的研究證明的. Feather (1932) 亦曾發現用中子衝擊原子核可以生出α-質點或質子.

408. 1932 雙氫 (Deuterium) **的發現**——除掉中子外,最近二三年內又有兩種質點被人發現.這種發現,對於物質的根本組織問題,或有重要的貢獻.第一種被發現的質點是氫的同位素.在這發現以前,就有許多學者測臆原子核的組織份子中,或有一種質點,其質量爲 2 而帶一個陽電荷.果然,經 Urey ❶, Brickwedde, 和 Murphy 的研究,於 1932 年發現質量約爲 2 的氫的同位素卽雙氫,符號爲D,或寫作H^2.在每三萬分普通的氫中,才有一分這個同位素.這同位素的質量約爲 2.0136 ± 0.002,並且是被認爲由一個質子與一個中子組成的.有了雙氫,乃有所謂重水 ("heavy water").這發現又引起另外的重要發現了.

409. 1932—33 陽電子 (Positive Electron) **的發現**——第二種被發現的質點是陽電子 (positive electron),是 Anderson(1932) 首先發現的而經 Blackett 和 Occhialini(1933) 證實的.這種質點曾從空氣,玻璃,鉛,和銅中得出,但他的來源和對於原子核構造的關係,現在尙不十分明瞭.因爲這種質點帶一個陽電荷,但其質量不近於質子的而近於電子 (electron) 的質量,所以叫作陽電子.

---

❶ 尤賴 (Harold C. Urey) 乃美國哥倫比亞大學化學教授,因雙氫之發現,新得1934年諾貝爾化學獎金.

第七編　特別化學史

第二十三章　實驗化學[1]

410. 化學器具之改良——一個近世化學家每在如此狀況之下去工作;這狀况若與數代前的比較,是,或應當是,合乎理想的.在設備甚好的試驗室中,他有寬敞地位可以佔據;有許多潔淨,廣大的抽屜可收放他的儀器和藥品;還有自來水,煤氣,和電;就讓是"眞空,"也放在他的試驗桌上.點金家和大多數燃素家 (phlogistonists) 乃"配藥師傅,"他們做特別研究時頂好也不過在藥店的背後房中,拿酒精燈或炭火,一些自家製造的玻璃器具,和供給城市的水,來相助.富足的化學家 (例如 Cavendish 或 Priestley) 設備較好的試驗室以供自己之用,還有好些與財力雄厚之貴族相結識,得其庇蔭,這都是誠然之事,但我們科學中的老前輩的生平大半靠着自己爲轉移,因此他們易於變成實行的化學家,與近世一般習化學而不能吹成一個蒸餾圓球者不同.近世的特別研究試驗室發軔於德國,在 Göttingen 地方 Wöhler 的(1830),和在 Marburg

---

[1] 本章完全是從 Hilditch 的化學史中譯出.這並不是我認他所編的怎樣的好,不過一時我沒有工夫去創作一章更好的,雖然這是我早晚必要創作的!

地方 Bunsen 的 (1840), 試驗室,或者可作爲第一和第二個近世教授化學之實驗機關.自此以後,此等試驗室自然大大的遍布於各國;及至今日,除純粹學術機關外,各大工廠中每有牠們自己的特別研究室和各項試驗室 (testing laboratory),悉用專門化學家管理之.

從前化學家每銷耗許多時間來預備他們特別研究上所應用之藥品,近來此層可以多少免去,因爲有些工廠專門製造純粹藥品爲此項之用的原故.

各項化學儀器除其詳細尙待參考者外,下所列舉僅可表示現在似不可少的許多小小發明都是比較上很晚近纔介紹的:——

Marggraf —— 顯微鏡對於結晶體之用法,鉀和鈉之火焰試法.

Bergman —— 吹管在礦物分析中之用法.

Berzelius —— 完成吹管之用法 (內層和外層火焰,用硼砂,鈷,等等); 介紹橡皮管,水浴鍋,等等.

Liebig —— 介紹尋常玻製之凝集器 (condenser). Kolbe 和 Frankland 首先用作"reflux".

Bunsen —— 介紹本生氏煤氣燈,節熱器 (thermoregulators), 水面水平的浴鍋,水唧筒 (water pump), 分光鏡之詳細用法,等等.

Beckmann —— 精細溫度計,等等.

Anschütz ——第一次在低溫下做蒸餾.

Crafts ——在負極光之眞空中蒸餾.

411. 化學方法之改良 —— Dioscorides(約紀元後100年)嘗從硃砂用蒸溜法取汞,嗣後點金家和燃素家嘗先後改良蒸溜之法,前者能使醇和醚純潔,後者又從此能提取各種揮發油和有機鹽.

上古化學家和點金家也知道雙分解的反應:這可於當時苛性鹼質的,炭酸鉀的(從鍋灰和氯化鉀),和氯化銀的,取法知之. Basil Valentine 嘗將各異金屬以不溶鹽類分離出來. 試舉個較晚的例子,則 Scheele 嘗用石灰或一氧化鉛使許多有機酸質從其所從出之植物汁中發生沈澱.

用還原使炭氫化合物生成之法,以前已經講過.其他還原程序,在乎利用(1)硫化氫(在酸性或鹽基性溶液中,Zinin, 1842); (2) 氫碘酸,或與燐併用 (Baeyer, 1870) 或否 (Berthelot, 1867); (3) 鈉,或以金屬蘇的 (Hofmann, 1874),或以 ethylate 的 (Baeyer, 1879), 或以 amylate 的 (Bamberger, 1887),或以汞齊的 (Lippmann, 1865; Baeyer, 1892) 形式; (4) 鐵屑 (Béchamp, 1854); (5) 鋅,或在酸性 (Girard, 1856), 或在中性 (Lorin, 1866), 或在鹽基性(Zogoumenny, 1876),溶液中;(6)錫(Beilstein, 1864); 和(7)氯化低錫(Böttger 和 Petersen, 1870).

氧化劑中,除臭氧和過氧化氫外,過錳酸鉀和硝酸(Debus, 1858)乃有機化學家所常常歡迎者.還有應用鉻酸(用鉻鹽

者, Penny, 1852; 用鉻酸自己者, Graebe, 1880); 蘇達石灰(首先製取幷如此應用者是 Dumas 和 Stas, 1840); 溴(爲糖質用的, Blömstrand, 1862; E. Fischer, 1886); 鹽基性氧化銀(Tollens, 1882); 和硫酸(爲 mercaptans 用的, Erlenmeyer, 1861; 爲變 piperidine 成 pyridine 用的, Königs, 1876).

代替程序在有機化學中既然有非常重要的作用,我們可將用於此等程序之主要方法列表如下:——

(a) 硝酸化法(nitration)——$HNO_3 + H_2SO_4$——Schönbein, 1846; 修改之者有 Martius, 1868; 有 Nölting, 1884; 有 Nietzki, 1887; 和其他. $HNO_3 + CH_3{\cdot}COOH$——Cosak, 1880. Nitroso 化合物之氧化——Schraube, 1875. $AgNO_2$ (爲脂肪化合物用的)——V. Meyer, 1874.

(b) 一烷基化法(methylation)——Dimethyl sulphate——Badische Anilin-Soda Fabrik.

(c) 溴化法(bromination)——在哥羅芳,二硫化炭(Michael, 1866) 或醋酸(Graebe 和 Weltner, 1891)中用溴.

(d) 氯化法(chlorination)——用氯之氣體——"四位荷蘭化學家," 1795. 用氯之液體——Badische Anilin-Soda Fabrik, 1890. 用 diazo chloride——Griess, 1885. 用 Cu_2Cl_2 和 diazo 物體——Sandmeyer, 1884. 用還原的銅和 diazo 物體——Gattermann, 1890. 用 PCl_5——Dumas 和 Péligot, 1836. 用 $POCl_3$——Chiozza, 1853. 用 PCl_3——Béchamp, 1856. 用 $SOCl_2$——Heumann, 1883

(e)碘化法(iodination)——在二硫化炭中用碘(Schwald, 1883)或用碘化鉀之水溶液(Baeyer, 1885).(應用之處有限.)

(f)成鹽素介紹劑(halogen carriers)——碘(爲氯和溴用的)——Muller, 1862; Kekulé, 1866. 各種氯化金屬——Perkin 和 Duppa, 1859; L. Meyer, 1875; Beilstein, 1876; Gustavson, 1881. 燐(爲溴和碘用的)——Serullas, 1848; Personne, 1861.

(g)氟化法(fluorination)——各種方法——Reinsch, 1840; Frémy, 1854; Borodine, 1862.

(h)硫酸化法(sulphonation)——$(NH_4)_2SO_3$——Piria, 1850(爲 nitro 物體用的).發煙硫酸——Barth, 1868(與 P_2O_5 同用,1871).百分之100硫酸——Lunge,1889. $K_2S_2O_7$——E. Fischer, 1877(爲 phenylhydrazine 的誘導物用的).加入酸性亞硫酸化物——Bertagnini, 1853(aldehydes); Messel, 1871. $Cl{\cdot}SO_3H$——Limpricht, 1885.

(i)亞硫酸化法(sulphination)——銅末,SO_2,和 diazo 化合物——Gattermann, 1899. $AlCl_3$, SO_2,和芳香誘導物——Smiles 和 Le Rossignol, 1908.

最後我們必須論及水化作用(hydrolysis)或分子的劈裂(molecular fission),此種作用可用鹼之水溶液或酒精溶液,baryta (Baeyer, 1881),氧化銀(Hantzsch, 1886),做成之,但不能用阿莫尼亞,因爲有副反應(Liebig, 1834)的原故.硫酸或鹽酸(Lautemann, 1863; Gal, 1865)也曾被用爲鹼化劑(sapo-

nifiers),但爲格外科審的分解起見,則常須借助於三氯化鋁(Harimann 和 Gattermann, 1892, 爲 phenol ethers 用的),氫碘酸(Zeisel, 1885, 用意同上),或將 alkaloids 等與苛性鹼質相熔化(Pelletiers, Laurent, 和其他); 1860 Kolbe 對於水楊酸(salicylic acid)之合成; 1878 Weselsky 和 Benedikt 之使 nitro 變爲 azo-phenols; 1888 Liebermann 所發明之器具爲鹼質熔化用者;也都值得注意.

412. 分析方法之進步 —— 用適當之酸或鹽基爲沈澱劑, Basil Valentine 嘗將幾種金屬分開,即如合金中含有金,銀,銅,和鐵者,他嘗以此法辨別之.嗣後 Tachenius 利用沈澱反應,尤其是靠着沈澱物的顏色,纔能訂出不完全的礦物分離表.從 Boyle 起,分析(analysis)一名詞纔用來表示這種程序,他和他的繼起者 Hofmann, Marggraf, Scheele, 和其他,曾發明各金屬,各酸質,和各礦物土質的許多不相連貫的試法.

(a) 無機定性的——直至燃素時期之末葉,已知之散漫反應,纔被 Bergmann 合攏起來;他嘗訂出一種有統系之試藥,而且他又與 Cronstedt 和他人對於吹管之介紹頗有力量. Berzelius 和 Klaproth 在這一部分的化學上也有很多工作,其範圍可從十九世紀初年出版的 Lampadius 和他人所著的礦物分析書中得之. Berzelius 又將近世各金屬和各酸之分組法介紹下來.研究這種分組法者,十九世紀以來大有人在,尤其是 Rose, Fresenius, 和 Noyes. 此處值得特別注意

者,還有那極其相關之金屬,譬如各種希罕土質,的分離法,用硫酸化物,硝酸化物,草酸化物,鉻酸化物,溴酸化物(James, 1907),或 acetyl acetone 誘導物 (Urbain, 1896) 的部分結晶法. 1895 以後, Fenton 對於普通分析的工作,也是可以注意的.

(b) 無機定量的——事從某物質之化合物不從其原素以測訂其重量,這件事首先贊成者是 Bergmann. 他用草酸化物來秤鈣,用鋇鹽來秤硫酸,用硫化物來秤鉛,和其他.在此以前, Marggraf 曾用氯化銀來測訂合金中之銀, Black 也曾表明如何用炭酸化物來測訂氧化鎂.注意礦物的定量分析者有 Klaproth 和 Bergmann. 他們嘗用鹽基性熔化法使矽酸化物分解,但使此種分析有最大進步者乃 Berzelius. 他所用物質比前人所用的更少,因之手術上格外便利.他教導我們以近世用細紙濾過的方法,及隨後將濾紙焚去而測定其灰燼的方法.他又介紹分解礦物之新法,如用新生氯氣氧化和與濃鹽酸蒸發之例.無機定量之完全新法以及舊法之改良,大概多得之於 Wöhler, Rose, 和 Fresenius. 近來電氣化學的方法甚爲重要;此係由於 Classen 的介紹,而利用旋轉電極 (Gooch 和 F. Mallwo Perkin) 更使此法適於應用. Sand (1907) 曾完成銻和錫之分離捷法及重量分析上難施手術之其他金屬分離法.我們應當注意近來矽石 (silica) 的坩堝和矽石的燃燒管之應用,比玻璃的或瓷器的更好,因爲矽石的能耐溫度之忽然變更;還應當注意 Gooch 所發明之坩堝,

用此坩堝可以撻法定量而無需乎濾紙,那末濾過後使濾紙乾燥和焚去之手續就省掉了.

(c) 有機定性的——在有機物質之燃燒程序中,雖然 van Helmont 和 Boyle 已知有水之生成, Priestley 已找出有炭酸氣, Scheele 則察得產物中二者都有,但必等到 Lavoisier, 在他的氧學說已經成立之後,纔肯定的說明一切有機物體中都含炭和氫,有時此二原素外兼含氧和氮.檢察氮之存在之法, Berthollet 用的係將牠變成 NH_3, Lassaigne (1843) 用的是將牠變成 NaCN (用鈉與有機物體同熔). 成鹽原素也是用此法檢察,但 Berzelius 尋常試驗燐和硫之法係用硝酸將牠們氧化使變成燐酸或硫酸.除此等檢察原素的方法外,關於有機定性分析者此處不必多講.所當特別注意的即:各種新化合物既與日俱增,各種新基 (radicals)亦日益發現,那末鑒訂牠們的方法自然要從牠們的本性和反應生出來了.

(d) 有機定量的—— Lavoisier 嘗將有機物體與氧氣或氧化汞或氧化鉛加熱,然後用相當吸收劑將燃燒的產物收集起來,以測訂有機物體中炭與氫之量.(有人說他曾用吸墨紙來吸收生成之水!) Saussure 和 Thénard (1870) 曾用氯酸鉀爲氧化劑, 但如此發生的利害反應, 未免深感困難. Berzelius 欲從而變通之,於是加入食鹽以緩和氯酸鉀之性猶; 1815 Gay-Lussac 乃介紹用氧化銅以代氯酸鉀; 最後當 1830 左右 Liebig 乃發明一種燃燒爐子,實際上略與現在常

用者相似.就收集那些產物而言,Berzelius 用氯化鈣代吸墨紙,已較 Lavoisier 爲進步,近來 (1882) Matnesius 則起首用浸於濃硫酸的浮石 (pumice),而 1895 Collie 所發明的器具要算是最便的了.尋常每用苛性鉀吸收炭酸氣,可是 Liebig (1843), Geissler (1880), Delisle (1891),和他人所發明的吸收球 (bulbs) 種種不同.用其他方法使炭氧化者則有 Kapfer (蒸汽和氧通過海絨似的白金, 1876), Messinger (用鉻酸以溼法氧化, 1888),和 Dennstedt; 最近 Dennstedt 曾完成一種爐子可爲以捷法分析有機化合物之用.

以氮氣自己測訂氮者有 Dumas (1830) 的燃燒方法.以阿莫尼亞測訂之者有 Will 和 Varrentrapp 的方法 (與鹼滓石灰加熱, 1841) 和 Kjeldahl 的方法 (與硫酸加熱, 1883).最後方法在工廠中化學分析上甚爲便捷適用.

測訂成鹽原素之法,係將其變成金屬鹽化物 (halides),或與石灰加熱 (Piria 和 Schiff, 1879),或在壓力下與發煙硝酸加熱 (Carius, 1860) 均可.依同理,若將硫和燐的化合物與苛性鉀和硝石同熔 (Liebig, 1849) 或用 Carius 的方法,則可使變成硫酸或燐酸.還有一法必須注意,卽用過氧化鈉與有機物質同熔以測訂其中之硫和燐 (Edinger, 1895).

此外我們還得論及各時期所介紹的各種方法所以測訂特別化合物或特別基者:——

醇 —— 比重法 (Réaumur, 1733; Brisson, 1768).折光法.

糖 —— 旋極光法(Clerget, 1870);近來又用折光法.

Methoxyl,—OCH_3 } —— { 與HI加熱,得AgI秤之,Zeisel, 1885;
Ethoxyl,—OC_2H_5 } —— { Perkin所改良的器具,1904.

Nitro,—NO_2 } —— { 用錫使試驗物質還原,然後以容量
Nitroso,—NO } —— { 法測訂過剩之錫 (Limpricht, 1878).

Phenols 和一些其他含 (OH) 之化合物 —— (i) Benzoyl 誘導體之生成和水化 (Schotten, Baumann). (ii) 與 acetic anhydride 和醋酸鈉加熱,再使所生之 acety 誘導體水化 (Liebermann, 1874).

COOH 基 —— (i) 酸性亞硫酸化物之生成 (Bertagnini, 1853). (ii) Phenyl hydrazone 之生成(E. Fischer, 1877);或 semicarbazide 之生成 (Baeyer, 1894).

Amino 基 —— (i) 用亞硝酸之反應再測量放出之氮 (Heintz, 1866). (ii) 用分析鹽類或 acetyl 或 benzoyl 化合物的方法.

(e) 容量分析 —— 這個很有用的分析方法的發現人是 Gay-Lussac. 他從1824--32曾發明滴定方法爲測訂酸和鹽基 (alkalimetry), 漂白粉,氯,和銀 (chlorimetry) 之用;銀之測定視乎一種氯化物和一可溶銀鹽之反應. Volhard (1874)對於銀之滴定又發明硫氰化物 (thiocyanide) 法, Marguerritte (1849) 對於鐵之測定曾發明過錳酸化物的方法, Bunsen (1853) 對於碘之測定曾發明酸性亞硫酸化物的方法.至於

必需的各種器具如滴管,吸管,和其他,自然也各有人發明,尤可注意者是 Bunsen 的和 Mohr 的貢獻.近五十年來,各種基本的方法和器具經一些化學家逐漸改良,不能枚舉,到了今日,幾乎沒有一原素或一化合物,無機的或有機的,不能直接或間接使就範圍者.

關於"指示劑"("indicators")的學說(卽在 alkalimetry 中所用的物質,其顏色可以指示反應溶液是酸性或鹽基性),此處應當提及.此等學說得之於 Hantzch, A. G. Green, A. G. Perkin, Hewitt, 和 Veley 者,尤其特別.

(f) 氣體分析——當燃素時期幾個氣體的定性分離法纔被人知道;例如用苛性鉀以吸收二氧化炭和過氧化氮,用潮溼的氫氧化低鐵以吸收氧氣,皆是.檢驗各種氣體之順序是從 Priestley, Lavoisier, Dalton, 和 Gay-Lussac 起首的.在定量一方面,首先研究者乃 Cavendish. 他嘗用爆炸方法測量氫和空氣,氮和氧,氫和氯,等等.重要的工作與近世方法相接近者則有 Henry 所做的, Gay-Lussac 所做的,和 Bunsen 所做的.最後欲測定一種混合氣體之成分,須將各該組成分用相當吸收劑一一除去之,而此項實驗之可能在乎利用 Winkler, Hempel, 和 Lunge(1875—90)之氣體滴管(gas burettes)和吸收管(absorptometers).

413. 原子量之測定——原子量之測定,以前各章曾連帶的講過,例如應用 Dulong 和 Petit 的定律,或 Mitscherlich 的

發現,都是.近來還有利用拿 van der Waals 的恆數改正過的氣體密度來測定分子量者,還有利用 Cannizzaro 的規則以選擇當量的正當倍數作爲分子量或原子量者.

以下只就化學當量之(精準)測量約略述之.

多頓的原子量係根據於少數而且不精細的實在給料.當時各原素的當量所以有許多可靠之價值者,我們應當感激白則里.如果我們記得他於十年之間居然子細的分析過二千種以上的化合物,我們對於他的自強不息的工夫方可了解.

其次著名分析家就是杜瑪.他既找出白則里的數目與他自己的(從蒸氣密度所得)有些差異,又察知白氏對於炭的價值有了錯誤,於是就費數年的工夫去測訂幾種當量,特別用硝酸銀使各該鹽素之鹽化物 (halides) 沈澱之法.Marignac (1842—58) 和 Stas (1840—65) 對於這些問題,更有格外有統系的研究.Stas 之預防錯誤如此審愼周到,所以差不多五十年間從無人懷疑他的試驗上容有不盡準確者.他的研究的目的,在乎從下列二個或二個以上原素 Na, K, Ag, Cl, Br, I 之某種數目(非常子細求得者)求出每一原素的一種獨立的價值.

雖然,近來氣體恆數之應用曾使 Leduc (1895), Guye (1902), Gray (1905), 和他人從 Stas 的基本數值中察出有些錯誤來,此等錯誤雖則細微,但很可以辨別.因爲如此,大家曾

從事於原子量之從新測訂,有的用密度方法 (Gray, 1905—; Guye, 1905—;和其他),有的用化學方法.在此種重新測定中,美國化學家,以 Clarke 和 Richards 爲領袖,近來很有聲名.

每年萬國原子量委員會,由法,德,英,美四國之著名化學家組織之;他們尋常選擇最可靠的原子量所用的方法,假如不稍加論及,我們的結論尚有缺陷.

以下特將適用於重量上當量測量之重要方法略舉數例作爲結論:——

(a) 用 $AgNO_3$ 使鹽化物沈澱——

Ba, Sr, 1888, Marignac; As, Sb, Sn, Pb, 1856—9 Dumas; Li, 1860, Stas; Al, 1880, Mallet; Ti, 1885, Thorpe.

(b) 使硫酸化物變爲氧化物——

Al, 1812, Berzelius; Be, Th, 1880—2, Nilson; Cr, Cu, Zn, 1884, Baudigny.

(c) 使氧化物變爲硫酸化物——

Mn, 1883, Marignac; Sc, 1880, Nilson.

(d) 用熱使氯酸化物等變爲鹽化物——

Cl, Br, I, 1842—6, Marignac 和 Stas; K, 1842—6, Marignac; Ag, 1860—65, Stas.

(e) 使原素變爲氧化物——

C, 1882, Roscoe; 1885, van der Plaats; P, 1885, van der Plaats; In, 1867, Winkler.

(f) 使氧化物還原爲原素——

Fe, 1884, Erdmann 和 Marchand; Mo, 1859, Dumas.

(g) 用鹽類加熱使剩原素——

Au, 1887, Thorpe 和 Lawrie; S (從硫酸銀), 1860—5, Stas; Pb, Ir, Os, 1878—88, Seubert.

(h) 從金屬和酸所生氫之容量——

Zn, 1884, Ramsay 和 Reynolds.

許多其他方法自然也會用過,不過以上乃一些最有趣味者.

我們還可以注意: A 和 K; Fe, Co, 和 Ni; 及 I 和 Te (tellurium) 三組,各有特別子細之測訂,因爲照現在的原子量,他們在週期表上各佔反常之地位.以上各組之缺點都沒去掉;在那第三組之例中,曾有許多試驗想證明 tellurium 究竟是不是多數原素之混合物,但 Barker 的和 Marckwald 的 (1907)最近和最徹底的工作都否認這個觀念.

第二十四章 工業化學

414. 引言 —— 化學工業分門別類,各有各的歷史,本書未便一一論列之.要知硫酸和鹼質(alkali)可以代表較早的,染料和炸藥多少也可以代表晚近的,工業化學.硫酸和鹼質乃一切化學工業之命脈.人造染料不但是煤膏產物——許多化學工業之中心——中的重要出品,其巧奪天工的地方,最足以證明純粹科學與工商實業之密切關係.至於炸藥則尤國際間武裝和平之關鍵,而完全爲應用化學上的問題.以下故隨便就(甲)硫酸,(乙)鹼質,(丙)染料,和(丁)炸藥之歷史約略述之.

(甲) 硫酸

415. 硫酸之發現和最早的製法 —— 尋常總推 Geber 爲發現或敍述硫酸最早之人.他說有種"Spirit"可從礬趕出,有溶解他物之力.不過貝提老常說975年以前阿拉伯的作者并不知道硫酸.有人以爲發現硫酸者是第十世紀左右的波斯點金家,此處也無從論定.總之十三世紀以後,大家纔漸漸曉得硫酸,等到十五世紀時,B. Valentine 說硫酸爲燒綠礬和矽石(silica)或燃硫和硝石於潮溼空中所成.但必至1559 Libavius 纔公認用二法所得者同是硫酸.

當十六和十七世紀時,硫酸幾全在普魯士 Hartz 山之

"北屋"(Nordhausen)製造,用的是第一方法,卽用綠礬蒸溜之法.所以製成之酸叫作"北屋酸"(Nordhausen acid),又叫發煙硫酸,或 Oleum.第二方法(用硫和硝)是較爲改良的.1740英國 Ward 在倫敦附近之 Richmond 實行利用硫和硝同燃,使所得蒸氣凝於含水之玻器,然後再蒸發使濃.如此製成之酸叫作"oil of vitriol made by the bell"以與用綠礬製者有別.因爲利用這第二方法,硫酸價格居然從每兩二先令六便士跌到每磅二先令!

416. 鉛房法 —— 因爲 Ward 所用的玻器蒸發時常常破裂,於是1746 Birmingham 的 Roebuck 乃介紹改用鉛房.房之正中放一爐子,將硫酸和硝輪流加入以發生 SO_2 和 HNO_3. 1772 倫敦設有一廠,中有 71 個圓鉛房,每房直徑和高各 6 英尺.1797 單在 Glasgow 已有七八個硫酸工廠.1805 單在 Burntisland 一廠中計有 360 鉛房,每房 19 立方英尺.法國最早的鉛房是 1766 立於 Rouen 的,德國最早的是 1820 立於 Dresden 附近的.

1774 De la Follie 說介紹水汽於鉛房,結果可以好些. 1793 Clement 和 Desormes 說用繼續不斷之氣流,則可省許多硫酸和硝石.他倆又說明燃硫僅得亞硫酸,而硝石之作用在乎發生氧化氮;此氣體與空中之氧化合,再使亞硫酸氧化;於是氧化氮遂被認爲此等反應中重要之物.

硫之來源本來幾乎全靠天然者.1818 英人 Hill 乃提

議用黃鐵礦 (iron pyrites)以代之.但必等到1838 (1858?) Sicily 政府將其硫產全賣於法國以後,黃鐵礦乃爲硫酸工廠中通用之品.

使鉛房法更加改良者尚有 Glover (葛氏) 塔和 Gay-Lussac (蓋氏) 塔.蓋氏塔係他 1827 所發明以吸收過剩的氧化氮者. 1835 第一個蓋氏塔建於法國,於是所省硝石不少. 1861 第一個葛氏塔建於 New-castle, 以重新使蓋氏塔中所吸收之氣體放出.

最後有所謂板塔(plate towers)法者,不可不知.爲使各種氣體格外接觸及反應格外迅速起見, 1887 Lunge 提議完全用塔來代替鉛房,不過所用的叫作板塔.板塔係用陶製板片緊鋪於塔中而成,板上有孔.近來板塔方法逐漸改良,實際上已有用此法以大宗製造硫酸者.

417. 製造硫酸之理論 —— 首先說明硫酸爲二氧化硫,空氣,氧化氮,和水反應而成者,乃 Clément 和 Desormes (1806).他們的學說可用以下三式代表之:

$$(a)\ 2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$(b)\ SO_2 + H_2O + NO_2 \rightarrow SO_2<\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix}$$

$$(c)\ 2SO_2<\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix} + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + NO_2 + NO$$

式中之 $SO_2<\begin{matrix}OH\\ONO\end{matrix}$, 卽所謂鉛房晶體 (chamber crystals). 他們的學說 1812 伐飛曾引申之; 1852 Gmelin, 1867 Winkler, 和

1884—1903 Lunge 仍採用一部分. 1835 Berzelius 和其後來他人以爲鉛房晶體之生成並非必要,故將以上(b)(c)二式省作(d)式:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 \rightarrow H_2SO_4 + NO$$

1844 Peligot 承認 SO_2 須被 HNO_3 氧化之說,但 1867 Weber 卻否認之; 1867 Winkler 又說鉛房晶體與熱稀硫酸接觸乃分解爲硫酸而放出氧化氮,於是(c)式又可改爲(e)式:

$$SO_2(OH)(ONO) + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2SO_4 + NO$$

1884—85 Lunge 和 Naef 用分析法證明反應中無 NO_2 而有 N_2O_3 之作用.那末,硫酸之生成可用以下二式代表之:

(a) $2SO_2 + H_2O + O_2 + N_2O_3 \rightarrow 2SO_2(OH)(ONO)$

(b) $2SO_2(OH)(ONO) + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + N_2O_3$

但自 Sabatier 發現所謂"藍酸"("blue acid") H_2SNO_5 以後, Raschig 也證明其的確爲一中間產物,於是 1907 Lunge 又認其(a)式反應可分爲二步:

(a_1) $SO_2 + H_2O + NO_2 \rightarrow H_2SNO_5$

(a_2) $2H_2SNO_5 + O \rightarrow 2SO_2(OH)(ONO) + H_2O$

此外尚有許多其他學說,本書不必贅述.

418. 發烟硫酸 —— 硫酸之生成在能使 SO_2 變爲 SO_3, 故請先講 SO_3 之歷史. SO_3 似於十五世紀時被 B. Valentine 取過,叫作"philosophical salt." 1777 Scheele 和 1786 G. de Morveau 叫作無水硫酸. 1875 以前, SO_3 總是從發烟硫酸蒸

溜得來,而發烟硫酸又從蒸溜乾燥綠礬得來.大概除掉鹼金屬和鹼土金屬的以外,一切硫酸化物在紅熱時均分解如下式:

$$2FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$

爲免除 SO_2 起見,先將綠礬烘焙 (roasting) 以氧化之使變爲鹽基物,然後再用蒸溜手續,故其結果除 Fe_2O_3 可用作紅色顏料 (pigment) 外,適得發烟硫酸,即 SO_3 溶於 H_2SO_4 而成之濃酸:

$$(a)\ 4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4FeSO_4(OH)$$

$$(b)\ 2FeSO_4(OH) \rightarrow Fe_2O_3 + H_2SO_4SO_3$$

此法阿拉伯人久已知之,十七和十八世紀時普魯士之"北屋"廠中即利用之(見上).可是1792以後,商業上發烟硫酸幾全從黃鐵礦造成.原來黃鐵礦在空中經歷氣候(weathering)變爲高鐵和低鐵硫酸化物後,烘焙之可使全變爲硫酸高鐵,再蒸溜之,則得無水硫酸: $Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$

419. 接觸法——Dulong, Thenard, Dumas, 和 Mitscherlich 曾發現一些物質有觸媒作用.白則里績介紹觸媒 (catalysis) 一名詞. 1821 (1831?)英國製造家 Philips 說不用硝石和鉛房,但將 SO_2 和空氣通過裝有鉑線之熱管後,溶於水中,即得硫酸.他并將此法在商標局註册. 1852 Petrie 提議用鉑鍍石棉; 1875 Winkler 教授又改良之, 1878 他有鉑製石棉法之註册.雖然,接觸法中能用黃鐵礦爲原料者,尚在1878以後;有了較

爲經濟之 SO_2,此法乃能漸逐應用.恰好十九世紀之最後二三十年間,煤膏染料廠中需用濃硫酸者很多,1900年以後,德國 Badische Anilin und Soda Fabrik 對於接觸法又加以種種改良,例如設法去掉 SO_2 中砒之蹤迹,加希罕土質等的化合物爲接觸劑之類,然後接觸法乃能與鉛房法競爭.1905德國用接觸法所製之硫酸計有 100,000 噸.1909 有用 radio-active emanation, 1910 又有用外紫光線 (ultra-violet ray) 爲接觸劑,以製取硫酸者.

(乙) 鹼 質

420. 類卜那 (Leblanc) 以前的製鹼法 —— 古時炭酸鈉係以海洋植物灰,炭酸鉀係以陸地植物灰,爲來源.雖然阿拉伯人早將蘇達介紹於西班牙,其他歐洲各國對於蘇達也漸漸熟悉,可是直至法國革命的時候"鍋灰" (potash) 比蘇達尤爲通用.十八世紀之末,鹼質求過於供.埃及雖有天然之鹼輸入歐洲,但其價較昂.木灰淋得之鹼雖然較爲經濟,無奈林木日少,而鹼之用途日增.自此以後,非有從天然食鹽直接製鹼之法不可.

且說1736卽有人證明食鹽和蘇達中含同一金屬.1775許禮指明先用一氧化鉛處理食鹽溶液,然後通入炭酸氣,卽有炭酸鈉發生. 1778 Malherbe 用鐵和煤與硫酸鈉加熱也得炭酸鈉.二法皆曾試用於製鹼工業,但都不能大宗有效.嗣後 De la Métherie 提議單用煤來分解硫酸鈉,再設法使所得的

硫化物變爲炭酸化物.此法繁雜,不能實行,但據說1787賴卜郎的程序正是從此法改良出來的.

421. 賴卜郎的傳略 (Leblanc, 1742—1806) ——賴卜郎名 Nicolas, 法國人, 1742年十二月六日生於 Ivoy-le-Pré. 十七歲時他到巴黎入法國專門學校(Collège de France)習醫,與賴若西埃等同學. 1775 法國科學院懸獎❶徵求製鹼新法,不久賴卜郎乃發明他的程序.他本是某公爵的醫生, 1781以後,得公爵資助 290,000 livres 或 8000 鎊,他乃創辦一製鹼工廠. 1791 他用他的程序取得專利之權,於是他乃去實行製造.不出數年,該廠獲利甚豐,前途更有無限希望.那知因受法國革命的影響,他的工廠被佔充公,他的專利權被奪,連他所應得之獎也永遠不會給他!尤可惜者,當時鹽稅太重,助他的公爵又被害,於是他的企業乃不得不失敗了.一個實業界發明大家,辛辛苦苦的發明了一種程序,此程序在各國製造廠中獨擅威權者七八十年,然而他不但及身未食其報,反而窮困得不堪言狀,等到1806年一月十六日,卒以失望自殺,齎志而歿,天下傷心之事孰有甚於此者!

1814 Losh 首先介紹賴卜郎程序於英國,但必等到1823 Muspratt 纔在 Liverpool 利用之來大宗製造.直至 1875 英國 Mond 公司乃用 Solvay 程序.德國製鹼工廠首先用賴卜郎

❶ 此獎係 2400 livres 或作 12,000 鎊.當拿破崙禁止英美船隻入口時,法國鹼之來源斷絕,拿氏曾懸十萬佛郎以爲新法製鹼之獎勵.

程序者是1843以前成立的Hermann公司.嗣後其他工廠也相繼採用之.除機械一方面已逐漸大加改良外,現今這程序在原理上大概與賴卜郎當日所指示者無異.然而他的貢獻在法國承認很晚,直至1886他的紀念肖像纔立於巴黎.

422. 賴卜郎程序中的副產品——賴卜郎程序計分二步.第一,用食鹽與硫酸加熱則得鹽酸和硫酸鈉;第二,用硫酸鈉與煤末和白堊共燒之則得炭酸鈉(卽鹼)和硫化鈣.故鹽酸和硫化鈣二者為此程序中之副產品.欲知一般副產品之重要,請姑就此二物之故事述之.

鹽酸在今日本甚有用之物,而當初賴卜郎程序最惹人厭惡者實惟鹽酸;因鹽酸氣聞之旣令人掩鼻,植物遇之不能生長,鐵器遇之又要發鏽.有人說工廠中用長烟筒可免鹽酸氣味.不知鹽酸氣比空氣重,用長烟筒則氣味散布尤廣.有人奇想天開,謂用浮的"鹽餅"爐,當製造時將爐駛至海中卽可免鹽酸之害,英國並有人註册得造浮爐之專利權.無奈實際上此法也不能行.最易處理鹽酸之法,乃將其溶解於水.惟一時鹽酸水多而用處少,勢必流入溝渠,其害與前正同,甚且殃及魚鼈.幸而1861年紙張之銷路大增,稻草蒲草等皆用為造紙原料,而製造時必須漂白,漂白須用氯氣.易於發生氯氣者實惟鹽酸.於是此副產品一轉移間竟化無用為有用,在衞生上和工業上不但無害,反有大利.

至於那第二副產品硫化鈣, CaS_2, 乃是固體,其初亦屬

廢物.有一製鹼工廠,當1888年每天出此副產品一千噸,佔面積四百五十英畝.如此堆積如山,棄置地面,既嫌不便,而且經風雨後常有一種臭氣發生,民間苦之.後來化學家設法從此廢物中將硫提出,其害乃絕.不但如此,用Hargreave和Robinson的方法,則可不用硫酸而得硫酸鈉;用Claus和Chance的方法,則殘滓中的硫可以完全復原而所費無幾.總而言之,賴卜郎程序所以能維持不廢並與其他程序競爭者,端賴利用以上兩個副產品.

423. 氨鹼程序 (ammonia soda process) ——最近五十年來能與賴卜郎程序爭勝於商場者要推氨鹼程序.此程序發明得很早,及至1838倫敦化學家Dyar和Hemming已註册專利.在他倆以前,Fresnel (1811), Vogel (1822),和Thom (1836)多少都知道此法;在他倆以後,Schlösing (1853), Heeren (1858),和他人,也各有關於此法的理論或實驗.但在商業上必等到1861—65 Solvay的時候,此程序之效用乃顯.誠然,Solvay也是屢經失敗後方才成功呀!

424. 蘇爾維的傳略 (Solvay, 1839—1922) ——蘇爾維名Ernest,比國人,生於1839年,其父以精製食鹽爲業,其叔乃煤氣廠經理.蘇氏年二十,被其叔招去,研究煤氣廢液的用途.他想從那廢液提取炭酸錏,但試驗無效.1861他又用錏溶液與食鹽相混合製成純鹼,而不知此反應已爲前人發現過了.自那年比國政府許以專利之後,蘇氏即在比京設一小廠從事

試驗,結果頗佳.1863,蘇氏二十四歲,即創辦一製鹼工廠於比國 Couillet 城,資本十三萬六千佛郎.他此時乃知以前已有人取得用此法製鹼之專利權,但是實際上都失敗了.蘇爾維於此數年間慘淡經營,備嘗艱苦.幸虧他眼光遠大,自信力強,不灰心,不失望;其家人亦深信他的能力,為之後盾;其兄更傾家助之;他纔達到他的最後之目的.1872他又在 Nancy 附近添設大廠.同年英國 L. Mond 特地去請教於他,於是 Messrs Brunner, Mond and Co.,近來世界上最大製鹼公司,乃以1873年宣告成立.該公司和後來許多其他公司都用氨鹼或蘇爾維程序.後來蘇爾維富甲全國,名譽赫赫,然而他卻樂善好施,對於各大學各教育或慈善機關尤多所資助.歐戰起後,他嘗被德人監禁三月.1922年五月二十六日他死於比國京城,時年八十三歲.

425. 電解程序 ❶ —— 自有氨鹼程序,賴卜郎程序已漸漸歸於淘汰;自電解方法成功之後,以上兩種程序同受莫大影響.電解製鹼法可分為(I)從溶解食鹽和(II)從熔融食鹽之兩種.前法尤其重要.溶解食鹽經電解後,先得氯氣和苛性蘇達.鹼是用炭酸氣通入苛性蘇達的溶液成功的.雖然1800年 Cruickshank 已知電解食鹽溶液之法,1851英國也有人將此法註冊專利,但必至1880左右此法乃應用於大宗製造.電解食鹽溶液之法又可分為隔膜程序 (diaphram process),

❶ 吳承洛.應用電氣化學,北京工業大學出版.

水銀程序,和其他.

426. 隔膜程序——氯氣和苛性蘇達同是很利害的東西,電解食鹽時欲將此二產物分開,實際上極感困難.其初隔膜能不受氯氣和苛性蘇達的響影者總找不出,後來纔發現一種適用隔膜,可用洋灰(卽水泥, Portland cement)和含酸之鹽水製成,乾後浸於水中則食鹽等質溶去,隔膜上則微有孔隙可使電流通過.1890 Griesheim Elektron 電池中卽利用此種隔膜,又用炭(後來改用 magnetite, Fe_3O_4)爲正極,鐵器爲負極.此程序對於氯化鉀較爲適用,經英國 Electrolytic Alkali 公司大改良之以爲製鹼之用,於是 1892 我們乃有 Hargreaves 和 Bird 程序. 1905 Townsend 在美國 Niagara 等處又介紹比以上更加改良之法,在乎用礦物油 kerosene 於負極房使苛性蘇達由油之下面流出. 1906 Billiter 和 Siemens 又利用 OH' 游子從負極遷徙於正極之原理,用石棉爲隔膜,製成一種電池,其程序就叫作 Billiter Siemens 程序.及至 1910 Billiter 和 Leykam 又發明一種不用隔膜之電池.

427. 水銀程序——尋常總不能將電解食鹽之產物完全分開,卽使利用隔膜也有好些困難. 1892 英國 Castner 在 Birmingham, 和奧國 Kellner 在維也納附近,纔用與以上迴不相同的方法而達到同一之目的.他們不用隔膜而用水銀.按 1807 兌飛早有鈉汞膏之發現,1882 纔有人提議用之於電解食鹽的溶液,但是又過了十年之後,1892, Castner 和 Kellner

的程序乃告成功.

此程序分爲二步.第一:將正極安置鹽液上面,下面有水銀一層可以旋轉.通電後,氯氣自正極用管導出,鈉則與汞合變成鈉汞膏.第二:將汞膏移出另置一器,其中有水和一鐵製電極.如此則器之內容自成一個電池.當電線連接時,水或稀氫氧化鈉液被電解,氫由鐵極放出,氧由汞膏放出.於是引起汞膏分解,而氫氧化鈉之溶液變濃.最後再將汞用於第一步,程序卽周而復始.

膈膜程序多用於德國,水銀程序則英美和大陸各國皆用之.此外還有其他程序,此處不能備述.

(丙) 染料

428. 煤氣和煤膏 —— 1792英國 William Murdock 始用煤氣點燈.路燈用煤氣者倫敦始於1812,巴黎始於1815,柏林始於1826.自1885奧爾博士 (Dr. Aarl Auer 現在稱爲 Baron Auer von Welsbach) 發現他的紗罩之後,煤氣燈之亮能使黑夜如同白晝.此係就發光一方面而言.在生熱一方面,煤氣之應用尤廣,例如關於烹飪,暖屋,和供給試驗室之類.

要知煤當破壞蒸溜時能發生氣體,液體,和固體等物.除煤氣爲混合氣體外,其濃黑奇臭之液體與阿莫尼亞同留於"水管" (hydraulic mains) 者乃所謂煤膏.大宗煤膏在鍊冶廠中也從製造焦煤(coke)得來.

429. 煤膏較早的用途和其產物 —— 其初煤膏不但無

用,反是最討人厭之物.牠的最早用處在乎油漆 (paints and varnishes).其次從煤膏生出之石腦油 (naphtha) 可作爲溶解橡皮之劑.1825 Glasgow 的 Mackintosh 發明雨衣的製法,即利用此種性質.1838 Bethell 又發明煤膏塗於木料上可以使之耐久,鐵路的枕木上尤往往用之.雖然,非等到1856年以後,煤膏的莫大用處尚不顯著於世界.

原來煤膏乃極其複雜之物,當部分蒸餾時,牠可以分爲輕油,重油等部分,就中又可分爲 benzene, toluene, xylene 等液體和 phenol, naphthalene, anthracene 等固體.此等煤膏產物,乃近世染料和其他有機化學工業之起點.

430. 輪質等等的發現——煤膏的蒸溜——煤膏產物的用途——1815 倫敦某公司實製燃燈煤氣,裝入圓桶,送給用戶.一天,圓桶中適有似油的液體(石腦油)發生.那時法拉第正研究壓力對於氣體的影響,那公司乃送這液體給他檢察之.他發現此液體只含炭和氫,其重量之比爲 12 : 1.他叫此物質爲 bicarburet of hydrogen,給牠個公式 C_2H_2,現在的名稱和公式則是 benzene 和 C_6H_6.自此以後,恰好過了二十年,到了1845 Hofmann 纔發現煤膏中也有輪質.又過了二十年,直至1865 Kekulé 纔給輪質一個構造公式.

煤膏中有 naphthalene $C_{10}H_8$,是 1819 Garden 發現的;其中有 anthracene $C_{14}H_{10}$,是 1832 Dumas 和 Laurent 發現的;有 phenol 和 aniline,是 1834 Runge 發現的.且說 1834 德

國 Mitscherlich 既從輪質首先取得硝酸輪質 (nitrobenene $C_6H_5NO_2$), 1854 法國 Bechamp 又用新生 (nascent) 氫使硝酸輪質變成生色精 (aniline, $C_6H_5NH_2$). 及至1856 Perkin 偶然從粗糙生色精製成非常貴重之紫色染料,於是煤膏和其產物之價值頓增,其蒸溜遂變為大宗工業.

但是煤膏蒸溜之研究,是 1848 由 Hofmann 的學生 George Mansfield 起首的.他有見於此項工業之重要,因用大宗的石腦油去蒸溜.不幸一天 (1855 年) 那石腦油失了火,連那位少年化學家的性命都犧牲了!

要知煤膏經蒸溜手續後既得上述各產物,此等產物再經化學手續,遂變惡劣為神奇.不獨染料,即最甜的糖,最濃豔的香水,最靈的藥品,或最毒之殺菌劑,最猛的炸藥,或最毒的毒氣,和許多其他,無不可由煤膏產物造成之.不過染料尤有其特別歷史,以下故特別述之.

431. 裴欽的傳略(Perkin, 1838—1907)——裴欽名 William Henry, 英國人, 1838 年三月十二日生於倫敦.他父親是個建築工程師和經理人.他先(於十三歲時)入倫敦城市學校.除重要功課外,他嘗看見教員做些化學試驗,心甚喜之,遂立志要習化學.十五歲時他改入皇家化學專門學校(Royal College of Chemistry),那時侯夫門正做該校化學教授,柯魯克司正做助教.他一面上堂聽侯夫門的講演,一面在試驗室做定性和定量以及氣體的分析.他在那裏還不到兩年,然而他的進

步如此神速,成績如此優美,當他十七歲時,他已趨首由侯夫門指導着做特別研究,同時做他的助教.

他所研究的第一個問題是 anthracene, 沒有什麼結果,第二個是 naphthyl amine, 其結果較好,第三個纔是他生平最不朽的工作.這第三研究之目的,本來是要用人工製造金雞納霜 (quinine), 不料卻因此發現了世界上第一個人造染料,叫作 "aniline purple," 或用法國的名字叫作 "mauve"!

以十七歲的少年,居然有了莫大的發現,雖說有點靠着機會,但這機會卻不是偶然的.原來裴欽如此酷好化學,對於試驗尤其高興,他嘗在自己家裏設個試驗室,每於晚間或放假的時候去做試驗.那莫大的發現就是當春假時在那裏辛勤試驗的結果.

當研究上述第三個問題的時候,裴欽先用 toluidine, 失敗了,後來改用不純的 aniline (中含 toluidine), 他纔成功.要知 mauve 雖然是從金雞納霜的硫酸液加上重鉻酸鉀取出的,他其初所得的不過一種骯髒的黑色沈澱,尋常沒有不拿牠丟掉的,就讓是侯夫門也會這樣勸他!幸而裴欽特別精細,偏要拿牠來考察一下,他於是用 naphtha 煮之使潔,乾燥後再用酒精提取之,最後他居然得到一種鮮麗的紫色,即所謂 aniline purple, 溶液.

"Mauve" 是第一個煤膏染料;裴欽是第一個煤膏工業製造家.他一聲發現了這個染料以後,就設法試之於絲和棉

花,知道染絲的效果尤其好些.次年他就拿定主意,要離開那學校,冒着險自辦一個工廠好大宗製造那染料,雖然他自己並沒看見過一個化學工廠的內容,雖然侯夫門和他人都勸阻他,替他對於他的前途擔憂. 1857 他畢竟在 Harrow 附近之 Greenford Green 建一工廠,這廠中的原料,器械,和實施手續,不消說都經過許多困難.要知不久不但他個人在商業上大告成功,同時有機化學上其他研究接二連三的出現,其應用之廣一天擴張一天.單就煤膏染料工廠而論,當歐戰前有一個可容納一萬以上的工人和三百以上的化學技師.這都是以裴欽的工廠爲第一模範,這都是受裴欽的特別研究之賜!

1868 裴欽又研究 anthracene, 介紹從 anthracene 製造 alizarin 的更好方法.但實際大宗製造起來,他所遇的困難略與製造 aniline purple 時相似.可是他的營業如此發達,1869 他的廠中只製那染料(糢糊狀的)一噸,次年就加到 40 噸,再次年又加到 220 噸,而且直到 1873 德國也起首製造時,裴欽的工廠簡直操世界染料市場之牛耳!

雖然,裴欽只是實業家的先導,而不是投機市利的人.誠然,他始終是個熱心研究的學者.當他投入實業界的時候,他所最怕的不是別的,乃是實業或者妨礙他繼續他的特別研究.所以 1874 他將他的工廠賣掉,將以前的住宅改作試驗室,從此再做特別研究 —— 與染料完全無關的特別研究 ——

終其身.先是他嘗合成草酸(1891)和coumarin(1895).Coumarin本是tonka bean中的香料,裴欽的合成法是從煤膏產物製造植物香料的第一個例子.1875他又合成coumaric acid;他所用的反應如此重要而又適於普遍之用,所以叫作"裴欽氏的反應"(Perkin's reaction).1881以後,裴欽又改變方針,專門研究物理與有機化學,尤其是電磁旋光力(magnetic rotatory power)與化學構造之關係.他一共有八十篇以上的論文.

1866裴欽被舉為皇家學會會員.1879該會贈他皇家獎章;1889又贈他兌飛獎章.1869—83他做倫敦化學會秘書;1883—85做該會會長.他也做過英國化學工業會和其他學會會長.1906,當裴欽六十八歲時,第一煤膏染料之發現恰好五十週年,所以那年倫敦開個紀念大會.各國——連日本都在內——化學家和化學工業家到會的無不向裴欽表示敬意,同時英王贈他爵士(Sir)尊稱,德國化學會贈他侯夫門獎章;法國化學會贈他賴若西埃獎章.那年他又被聘到美國去;美國化學界贈他第一個裴欽獎章,嗣後那獎章乃每年一次贈於美國化學家之在應用化學上有最大貢獻者.

裴欽死於1907年七月十四日.他有三子,在化學界或實業界都著名.三位中有一位與其父同名,也叫William Henry,也是個有機化學大家,也嘗做過倫敦化學會會長.讀者應當注意:各書籍或雜誌中所說的W. H. Perkin究竟係指那一

位,當代的一位是牛津大學的(以前是 Manchester 大學的)教授.他對於 polymethylenes, terpenes, alkaloids, 和 camphor 等,有很多的作品.

422. **茜草色精** (alizarin) **或土耳其紅** (Turkey red) —— 茜草 (madden) 根從上古卽用爲染料,埃及,印度,波斯,土耳其各國都知之,埃及乾屍中並嘗用之,可見其早.茜草先從東方介紹於意大利,叫作 lizari 或 alizain, 十六世紀時荷蘭盛種之,其根中之重要色素叫作 alizarin. 這染料有鮮麗紅色,叫作土耳其紅,但亦可製成其他顏色.

有種染料須用定色劑 (mordant) 方能使其色固定於所染物質.其與定色劑化合所成的化合物,尋常叫作 "lake", 大概不溶於水.此種染料叫作定色劑染料,茜草色精卽其一例.但用各異定色劑卽可使茜草色精染成各色.茜草色精尤有一個特點,在乎染成後對於酸質,氯氣,胰皂,和日光都不退色.

1868 以前,茜草色精之輸入法國一國者,每年約值二百萬鎊. 1868 德國 Graebe 和 Liebermann 第一次合成了茜草色精, 1869 他們又有較好的合成法註册,同時(只晚一天)英國 Perkin 也有人造茜草色精的方法. Graebe 和 Liebermann 二人證明茜草色精和鋅灰 (zinc dust) 加熱,則得 anthracene, 故知合成時須用 anthracene 爲原料.其初 anthracene 本是煤膏中無用的副產品,每噸不過幾先令,此時忽然漲價到一百鎊一噸,而天然的茜草色精的銷路則從此一蹶不振了.

433. 天然的和人造的靛(indigo)——有種染料本來不溶於水,其還原物則無色而能溶於水,尤易溶於鹼液,尋常欲染時每預備一缸(vat),中含鹼液和還原劑,故此種染料叫作缸染料.靛卽其最好之一例,靛是十六世紀從東方介紹於歐洲的.但其用處被人反對甚久,因爲種 woad (一種植物能產比靛藍較次的染料) 者散布謠言,說靛藍不但是不好的染料,並且有毒.這種反對之力如此利害,英,法,德各國政府曾禁用之.可是自1844以後,靛已爲化學上研究的問題,漸有片段的結果;等到1865 Baeyer ❶ 乃起首有一種重要的工作.他特別研究了十五年後,及至1880他乃能將靛完全合成.1890 Zurich 教授 Heumann 的合成方法比 Baeyer 的尤其簡便,這些合成乃有機化學中理論和試驗互相聯合最可贊嘆之成功.

雖然, Heumann 所用的原料未免太貴,所得的產物亦不多,故在商業上尚無效用.Badische Anilin und Soda Fabrik 公司又特聘專家先後研究了二十年之久,研究費用了二百

❶ Adolf von Baeyer (1835—1917) 德國人,1835年十一月三十日生於柏林.他是 Bunsen 和 Kekulé 的學生,是 Graebe, Liebermann, Victor Meyer, F. and O. Fischer, Konigs, Knorr, Willstatter 等的先生.自從1860以後,他卽是個大教授——先在柏林, 1872—75 在 Strasburg, 最後1875起在 Munich. Munich 大學中的試驗室卽依他的計畫建築的,他是那試驗室的主任.他在那裏係接 Liebig 的任,近來 Willstatter 又接 Baeyer 的任.

萬鎊之多,最後纔找出 naphthalene 可為比較經濟之原料.

欲用 naphthalene 製靛,須先將牠氧化,使成 phthalic acid 無奈雖用濃硫酸加熱,那反應仍然進行很慢.極力研究之下幸而有個無意中之發現,一天正做此種試驗之某化學家去吃午飯,回來後見所得 phthalic acid 特別的多,不勝詫異,再三考問助手,乃知他曾用寒暑表攪 naphthalene 和硫酸之熱液;不料那寒暑表忽然折斷,管中水銀有些墜落於液中.這即使那出產物特別加多的原故.從此製靛廠中總用汞為觸媒劑,而在商業上第一成功者即 1897 年七月某日 Badische Anilin und Soda Fabrik 公司之出貨.及至 1900 該公司一廠那年所出之靛計有 2,000,000 磅,比印度二十五萬畝 (acres) 地所產者還多.

434. 一些其他染料的歷史——玫瑰色精 (rosaniline) 又叫作 fuchsine 或 magenta (一品紅), 乃 1859 法國教授 Verguin 發現的.此種染料顏色極多而且鮮明.因為玫瑰色精係牛色精 (aniline) 用氯化錫氧化而得之誘導物,又有玫瑰紅色,故得命名.其所以叫作 fuchsine 者,因為 Verguin 發現此物時正在 Lyons 之 Renard 公司做事,而德文之 Fuchs (等於英文之 fox) 即英文 Renard 的意義.所以又有第二名字者,為的是要紀念 1859 法人在 Magenta 戰勝意大利的意思.至於玫瑰色精之組成是 1876 E. and O. Fischer 研究出來的.

Azo (從氮氣的法文名詞 Azote 引出,因那種染料每一

分子中總有—N：N—基)染料雖係1858 Griess發現的,但必至1876纔起首大宗製造.1874 H Caro曾發現一個染絲非常好的染料叫作eosin (粉紅), 同年(?)又有人發現第一個直接染棉之染料所謂Congo red染料.硫染料係1873第一次製過的,但實際上硫化物(sulphide)染料是從二十年後,1893, Vidal所製的"Vidal black"起首的.到了1905遂有thio-indigo之介紹;於是靛之製造又別開生面.

435. 染料工業之結論❶ —— 現在可舉出幾個統計:

(I)歐戰前世界上人造染料之產額共值二千萬鎊以上,其中四分三以上是德國製的,其餘四分一所用之原料,亦大半仰給於德國.

(II)當1913時德國Baeyer染料工廠中用的有10位醫生, 40位工程師, 330位化學家, 1300司書生和經紀人,還有一萬左右的工人.此係單就一個工廠而言,其他染料工廠中所能容納的人員可想而知.

(III) 1914美國染料工廠只有7個, 1917已增至78個.又1914美國染料廠中所用專門技師只13位, 1917已增至1,763位.這種增加速率豈不令人詫異!

(IV)歐戰剛完,英國財力不可謂不窘,然而1919至1920年之間,英國政府居然補助製造染料工業費一百五十萬鎊.

統觀這些事實,可見其中必有些特別原故.在商業一方

❶ 張澤生:染料學.上海染業公會出版.

面呢!單就英國而論,往年紡織一業有二億萬鎊的生意靠着德國染料.歐戰一開,其損失爲何如!在軍事一方面呢!製造染料與製造炸藥有直接連帶的關係.大概近世的炸藥皆可於染料廠中製造之,因所需之原料和機器,染料廠中皆有之.所以德國一聲對協約各國宣戰後,其國中各大染料廠遂盡變作炸藥廠了!至於染料對於醫學和其他之功用猶其小焉者也!但是染料之進步完全靠科學的研究.數十年來德國政府和其實業家有見於此,故對於此種特別研究所以獎勵鼓舞之者無微不至.歐戰以後,英美等國乃恍然大悟而已.

(丁) 炸藥

436. 希臘火藥 (Greek fire) —— 最早的炸藥大概是所謂希臘火藥.利用希臘火藥,君士但丁有數百年未被敵人攻下.不但如此,羅馬人所以於 668 和 716—718 年能使土耳其海軍,又於 941 和 1043 年使俄國海軍,大敗者,都是藉着希臘火藥之力.希臘火藥中大約有硝和硫.硝爲東方的特產.埃及叫硝爲"中國雪"("Chinese snow"),可見中國之硝在世界上自古著名.但十三世紀時纔有詳細的硝之紀載,據說是 1218 元成吉思汗攻波斯時將硝之秘密傳去的原故.

437. 鎗藥 (gun-powder) —— 鎗藥乃硝與硫和炭的混合物,也是中國人首先發明的,其初嘗用於中國的煙火,編後乃變爲惟一的軍用品.有人說十三世紀之英人 Roger Bacon,或說十四世紀之德國和尚 Berthold Schwarz 爲鎗藥之發現

者,其實都不足信. R. Bacon 對於鎗藥的知識大概係從阿拉伯人得來,阿拉伯人又從中國人得來,至於那位和尚的生平完全不可考,連姓名也是想像的.鎗是十四世紀發明的.1338法國,和1344英國,已都知用鎗藥和鎗了.

438. 氯酸鉀 —— Glauber 似乎已經知道氯酸鉀,但尋常要以貝叟來為其發現者,至少他始證明如何精製之並詳述其性格.1788貝叟來提議鎗藥中之硝可用氯酸鉀代替,並知代替後所成之新鎗藥炸力更大.此處有一段故事:法國第一次試驗那新鎗藥的那天,去看的羣衆中有貝叟來,賴若西埃夫婦, M. de Chevreul 和其女公子,和工程師 Lefort 等要人.當那鎗藥正在混合時,大家去吃早飯.那知他們還未全回,已經爆炸.因為那女公子和那位工程師回來早些,竟被立刻炸死!

439. 棉花火藥 (gun-cotton) —— 棉花火藥即各種硝酸化纖維質(nitro-cellulose)例如 $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$,為近世炸藥之第一種.其所以優勝於鎗藥者,因其(1)只發生氣體產物,和(2)原來是化合物而非混合物.棉花火藥係 1823 Braconnot 和 1845--46 Basle (瑞士) 化學教授 Schönbein 先後發現的,尤其是後者之功.1844 Schönbein 曾發現過臭氧.嗣後他正試驗氧化物體時,乃有棉花火藥之發現.1846 Frankfort 教授 Böttger 雖獨立的也發現棉花火藥,但他與 Schönbein 訂有共享發明權利之約. Schönbein 嘗嚴守秘密,而貿其術於各國政府

英法嘗起首製造,但不久屢屢爆炸失事,以致工廠停辦多年.1849—53 von Lenk 證明此等爆炸由於硝酸作用之不完全和棉花纖維中剩有游離之酸未去乾淨.英國陸軍部中化學家 F. Abel 又加以特別研究,乃能使製造和運用時非常安全.1865 他有碾製棉花火藥并壓成塊狀法註册,1866—67 他又有"棉花火藥之研究"("Researches on Gun-Cotton")出版.

440. 無烟火藥 —— 火藥之所以有煙者,大概因燃燒時發生固體的原故.譬如鎗藥,燃放後所發生者則有炭酸鉀,硫酸鉀,和硫化鉀;三者都是固體,故為有煙火藥.無煙火藥都是用棉花火藥或硝酸化纖維質製成的,有時完全不含別的,有時稍含硝酸化甘油(nitro-glycerin).因其點着後只發生無色氣體,所以無煙.不過棉花火藥須先經特別處理,使其炸性稍緩,然後始能作為無煙火藥,用於鎗礮.這是1865年纔成功的.

441. 硝酸甘油(nitro-glycerin) —— 硝酸甘油,$C_3H_5(NO_3)_3$,與棉花火藥同是1846年發現的,發現硝酸甘油的是意大利化學教授 Sobrero. 他是用濃硝酸和甘油化合[illegible],其初只是個化學物品,毫無實際上的應用.1859—61 Alfr[illegible]bel 和他的父親做些試驗,知其可用爆炸酸(fulminate)[illegible]發.1864 他們起首在 Stockholm 附近製造之,但常失事.1864 他們的工廠炸壞,A. Nobel 的兄弟被炸而死,其父也受傷永未治好.不但如此,當運輸或處理硝酸甘油時,失事如此之多且大,許多政府都禁止之.可是 Nobel 仍竭力研究使其安全之法.最

後他乃有 Dynamite 之發明.原來硝酸甘油乃一無色液體,那末運輸時和處理時自然要有許多危險,至是則可用一種含矽土質所謂 kieselguhr 者吸收之.計 25% kieselguhr 能吸收 75% 硝酸甘油, Dynamite 卽如此混合之物體所成.

442. 硝酸膠體 (nitro-gelatin)——從硝酸甘油所生之炸藥有二:(A)與不活動之物, kieselguhr,相混合,則得 dynamite; (B)與另一炸藥,棉花火藥,相混合,則得"硝酸膠體."二者皆 A. Nobel 之重要發明,而後者的影響更大.因爲硝酸甘油有流出之傾向,他嘗用些物質溶於其中以使之濃. Dynamite 之發明,固然可算很大的成功,但必至1875這問題纔完全解決.原來棉花火藥爲一種硝酸化物,大概不溶於以脫和酒精之混合液.其所含硝酸較少者,則可溶解.如此所得之溶液叫作 collodion, 1875 Nobel 偶然發現 collodion 與硝酸甘油相和則變成黏糊狀之膠體,叫作"硝酸膠體"或"轟炸膠體"("blasting gelatin"). Cordite 卽其一例.此項產物係不透水的,比 dynamite 更好.以前棉花火藥或硝酸甘油只能單獨用於炸藥,至是則可將二者聯合的用於鑿礦了.

443. 苦味酸 (picric acid) **和 T. N. T.** (trinitro-toluene)——苦味酸和 T. N. T. 二者爲今日交戰各國所通用,亦都可於人造染料工廠中變通製造之.苦味酸爲最早的人造有機染料. 1771 Woulfe 因見硝酸對於絲之反應,首先發現苦味酸的生成.杜瑪嘗分析之,幷就其苦味命名; Laurent 嘗證

明其為石炭酸(phenol)之誘導體,1871此物始用於炸藥,這是Sprengel和Turpin先後提倡之力.

1880 Hepp首先在試驗室取得T.N.T.,1880—90十年中之德國化學家又研究之不遺餘力,及至1900以後,各國都製造之,歐戰時雙方尤大宗利用之.近世炸藥中每用T.N.T.代替苦味酸者,因為前者(1)無酸性,(2)熔點較低,和(3)格外安全.

444. 毒氣(poisonous gases)——鎗礮中所用子彈固然是戰爭的利器,但有比鎗礮子彈更利害,要算所謂毒氣.毒氣本為海牙和平會中所禁,但歐戰時德國居然於1915年四月二十日首先大用特用以徼幸於一時.其實尋常所謂毒氣者,有些并非氣體,不過易於揮發之有毒液體或固體而已.毒氣大概可分為五種:

(1) 窒息毒氣(suffocating)

(2) 流淚毒氣(tear-producing or lacrymatory)

(3) 打嚏毒氣(sneeze-producing or sternutatory)

(4) 嘔吐毒氣(vomitting)

(5) 攻血或攻皮毒氣(toxic or vesicatory)

窒息者則有氯溴,carbonyl choride $COCl_2$,和其他;流淚者則有benzyl bromide,xylyl bromide,和其他;打嚏者則有diphenyl arsenous cyanide, diphenyl chlorarsine,和其他;嘔吐者則有chloropicrin,和其他;攻血或攻皮者則有芥末氣(mustard gas)

和其他.有些毒氣兼含以上兩種或多種特性,例如芥末氣,學名為 dichlor-diethyl sulphide, 兼有窒息,流淚,和攻皮的作用.此氣可算最毒的毒氣,然而德國軍隊竟於 1917 年在 Ypres 第一次用了二千五百噸,其慘無人道一至於此!此外尚有一種氣體名叫 Lewisite 者,據說比任何毒氣更毒得多,因其發現稍遲,未及用於歐戰.要知毒氣,猶之其他化學物品,其發現大抵純為一種學術事業,本非為戰爭而設.況且有了殺人不用刀的毒氣,同時即有科學萬能的防禦方法,誰道物質文明眞是人類幸福和世界和平之敵呢!

西文化學史書目

表中首列作者姓名,其次書名,又次出版公司,最後則加以短評或備考.有志研究化學史者,儘可酌量參閱.

又下列各書,大概皆本書曾用作參考者.要知本書所用參考,原來不止此數,不過此處不能備舉而已.

丁緒賢謹誌.

1. Various Authors: Alembic Club Reprints(Alembic Club). 共十八本,每本載最著名論文一二篇,大概皆十八和十九世紀上半的著作.

2. F. P. Armitage: History of Chemistry (Longmans). 小本概論,文筆活潑,頗能引人入勝,但無近世部分.

3. Hugo Bauer, R. V. Stanford: History of Chemistry (Arnold). 一小薄本,只合中學教科之用,未免太嫌簡單.

4. J. Campbell Brown: History of Chemistry (Churchill). 書中敍古代史非常詳細,近世的則稍不完備.至其插入關於上古和中古的圖畫甚多,最爲難得.

5. Ida Freund: Study of Chemical Composition (Cambridge University Press). 有本有源,自成統系,但非歷史性質.

6. T. P. Hilditch: Concise History of Chemistry(Methuen). 此書大致了了.表册獨多,是其特點.

7. E. J. Holmyard: Chemistry to the Time of Dalton(Oxford

University Press).作者對於古代化學史夙有研究;此書1925出版,自有其獨到之處.

8. Benjamin Harrow: Eminent Chemists of Our Time (Nostrand).專載十一位近世化學大家傳記,津津有味,可作小說讀.

9. D. H. Killeffer: Eminent American Chemists (New York).像片爲主,稍列工作,1924出版.

10. T. M. Lawry: Introduction to Historical Chemistry (Macmillan).分門別類,引證詳明,可惜範圍稍狹,上古及近世多未論及.

11. Ernst von Meyer, G. McGowan: History of Chemistry (Macmillan).內容豐富,議論宏通,全書六百頁,分通史專史兩部分.不過一切表册,皆未列入.

12. Pattison Muir: History of Chemical Theories and Laws (Wiley).範圍太狹.

13. F. J. Moore: History of Chemistry (McGraw-Hill).應有盡有,教科適用.

14. William Ramsay: Essays Biographical and Chemical (Constable).七位理化家傳記之外,尙有關於科學的論文多篇.

15. Edgar F. Smith: Chemistry in America (Appleton)此書似爲美國讀者而作,其中敍述個人事迹甚詳,然多半無

關宏旨,非美國人可以不讀.

16. Rose Stern: Short History of Chemistry (Dent). 1924 出版,尚稱簡要.

17. T. M. Stillman: Story of Early Chemistry (Appleton). 1924 出版.

18. Edward Thorpe: History of Chemistry (Watts).言簡意賅,通論體裁.然非參考較詳書籍,恐難領會.

19. Edward Thorpe: Essays in Historical Chemistry (Macmillan). 中有十餘位較早的化學名人傳記,饒有趣味,與(8) Harrow 的作品可以互相補充.

20. William A. Tilden: Famous Chemists(Dutton). 專載二十餘位化學大家傳記,古今兼收,其趣味與(8)或(19)相同.

21. Mary Elvira Weeks 女士: Discovery of the Elements. (Journal of Chemical Education, Easton, Pa) 敍述動聽,插入圖像甚多,尤覺引人入勝.全書二十一章,每章後載有參考.

中西名詞對照表

(以比較常見之人名和地名為限)

Ampere	安培	Brussels	不拉賽爾
Anaxagoras	安那塞葛拉	Bunsen	本生
Anaximenes	安耐西米尼	Cambridge	劍橋
Aristotle	亞力士多德	Cannizzaro	坎尼日聶
Arrhenius	阿希尼俄司	Cavendish	凱文第旭
Aston	艾司敦	Chaldea	克爾第
Avogadro	阿佛蓋路	Chancoutois	項古囊
Babylonia	巴比倫	Charles	查理斯,查爾斯
Baeyer	巴雅	Chatelier	沙提利
Becher	柏策	Collie	高力
Becquerel	柏貴烈	Coster	考司特
Bergman	白格門	Couper	庫貝
Berthelot	貝提老	Crookes	柯魯克司
Berthollet	貝叟來	Curie	居禮(或居利)
Berzelius	白則里	Dalton	多頓
Black	卜拉克	Davy	兌飛
Boltwood	包爾梧	Democritus	德謨可利他
Bradley	卜萊	Debereiner	兌貝拉奈
Boyle	包宜爾	Donnan	董耐

Dulong	杜朗
Dumas	杜瑪
Edward	愛德華
Epicurus	艾皮苦魯
Fajans	法強斯
Faraday	法拉第
Fischer	斐雪
Frankland	弗蘭克倫
Gay-Lussac	蓋路賽
Geber	賈博
Gerhardt	蓋哈
Gibbs	紀不思
Gilles	紀爾斯
Glasgow	葛拉斯科
Gmelin	格米林
Gray	葛來
Graham	格蘭亨姆，格雷亨姆
Guldburg	甘德葆
Haber	哈柏
Hales	解立司
Hebrew	希伯來
Helmont	海爾孟
Henry	亨利
Heraclitus	郝雷克利他
Hermes	黑密司
Hevesy	赫非賽
Heyrovský	謝羅司基
Hofmann	侯夫門
Hookes	胡克司
Hopkins	赫卜金司
Humboldt	胡寶德
Jabir	賈博
Joliot	蕭立敖
Karlsruche	柯爾魯
Kirchhoff	克匯好夫
Klaproth	柯列普老
Kekulé	凱古來
Kolbe	考勃
Kopp	考卜
Langmuir	藍格米爾
Laurent	老倫
Lavoisier	賴若西埃
Le Bel	賴貝爾
Leblanc	賴卜郎
Lewis	路易斯
Liebig	李必肅
Lucippus	劉西巴
Lucretius	劉克利他司
Lyons	里昂
Mayow	梅猷
Mendeleeff	門德來夫
Meyer	馬雅
Miller	靡勒
Mitscherlich	米舉禮
Moissan	毛遜
Mosander	毛山德
Moseley	莫司來

Nernst	奈[illegible]司特	Richter	黎熙泰
Newlands	牛倫	Rolla	羅拉
Newton	牛頓	Röntgen	倫得根
Nobel	諾貝爾	Rumford	雷福
Ostwald	敖司沃	Rutherford	羅瑟福
Paracelsus	裴雷塞耳酒	Scheele	許禮
Pasteur	巴斯德	Socrates	蘇格拉第
Perkin	裴金	Soddy	蘇德
Petit	裴迪	Solvay	蘇爾維
Pherekides	菲利卡迪	Stas	許台
Phoenicia	腓尼亞	Stahl	許太爾
Plato	柏列圖	Thales	泰立司
Pliny	蒲拉奈	Thenard	戴納
Pregl	普賴爾	Thomson	湯姆生
Priestley	普力司列	Travers	托拉若司
Proust	卜老斯	Urey	尤賴
Prout	卜老特	Valentine	費來丁
Pseudo-Geber	假賈博	van't Hoff	范韜夫
Ramsay	雷謨賽，雷姆賽	Waage	萬格
		Welsbach	威爾司貝
Raoult	婁爾特	Williamson	威廉生
Rayleigh	雷一賴	Wöhler	孚勒，孚雅
Rey	伍萊	Wollaston	郎列斯敦
Richards	黎查兹	Würtz	費慈

西 文 索 引

(凡人名前有星點*者本書前面部有像片)

A

B

N

O

P

中 文 索 引

(凡人名前有星點*者本書前面都有像片)

六 畫

七 畫

八 畫

九 畫

十 畫

十一畫

十二畫

十 三 畫

十四畫

十五畫

十六畫

十七畫

十八畫

十九畫

二十畫

二十一畫

二十四畫